

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. August 2005 (25.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/077321 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: A61K 6/093,
6/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001470

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Februar 2005 (14.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 008 022.4
13. Februar 2004 (13.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): KETTENBACH GMBH & CO. KG [DE/DE]; Im
Heerfeld 7, 35713 Eschenburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUBLEWITZ,
Alexander [DE/DE]; Waldstrasse 27, 35745 Herborn
(DE). REBER, Jens-Peter [DE/DE]; Goethestrasse 45,
58540 Meinerzhagen (DE).

(74) Anwalt: KEIL & SCHAAFFHAUSEN; Cronstettenstrasse
66, 60322 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DENTAL MATERIAL BASED ON ALKOXYSYLYL-FUNCTIONAL POLYETHERS

(54) Bezeichnung: DENTALMATERIAL AUF BASIS VON ALKOXYSYLYLFUNKTIONELLEN POLYETHERN

(57) Abstract: The invention relates to condensation cross-linked dental materials based on alkoxy-silyl-functional polyethers and at least one catalyst, said catalyst consisting of a salt and at least one anion of a saturated and/or unsaturated (cyclo)aliphatic carboxylic acid. The salt is formed from at least one cation selected from the group consisting of: complexes of alkali metal cations or ammonium cations and crown ethers and/or cryptands; tetraalkyl-, tetraaryl-, trialkylaryl-, dialkyl-diaryl-, and monoalkyltriaryl-ammonium cations, tetraalkyl-, tetraaryl-, trialkylaryl-, dialkyl-diaryl-, and monoalkyltriaryl-phosphonium cations, tetraalkyl-, tetraaryl-, trialkylaryl-, dialkyl-diaryl-, and monoalkyltriaryl-arsonium cations and tetraalkyl-, tetraaryl-, trialkylaryl-, dialkyl-diaryl-, and monoalkyltriaryl-silicon cations; cations formed by the protonation of a base with a pK_{BH} value of at least 20, measured in acetonitrile; and combinations of said complexes and cations. The carboxylic acid is a branched carboxylic acid, whose alkyl chain that is provided on the carboxyl group has a length of at least 2 carbon atoms or an unbranched carboxylic acid, whose alkyl chain that is provided on the carboxyl group has a length of at least 4 carbon atoms.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft kondensationsvernetzende Dentalmaterialien auf Basis von alkoxy-silylfunktionellen Polyethern enthaltend wenigstens einen alkoxy-silylfunktionellen Polyether sowie wenigstens einen Katalysator, wobei der wenigstens eine Katalysator ein Salz ist, welches gebildet ist aus wenigstens einem aus der aus Komplexen von Alkalimetall- oder Ammonium-Kationen mit Kronenethern und/oder Kryptanden, Tetraalkyl-, Tetraaryl-, Trialkylaryl-, Dialkyl-diaryl-, Monoalkyltriaryl-Ammonium-, -Phosphonium-, -Arsonium- und -Silbium-Kationen, durch Protonierung einer Base mit einem in Acetonitril gemessenen pK_{BH} -Wert von mindestens 20 gebildeten Kationen und Kombinationen hiervon bestehenden Gruppe ausgewählter Kation und wenigstens einem Anion einer gesättigten und/oder ungesättigten (cyclo)aliphatischen Carbonsäure, wobei die Carbonsäure eine verzweigte Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen Alkylkette von wenigstens 2 Kohlenstoffatomen oder eine unverzweigte Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen Alkylkette von wenigstens 4 Kohlenstoffatomen ist.

WO 2005/077321 A1

Dentalmaterial auf Basis von alkoxysilylfunktionellen Polyethern enthaltend als Katalysator ein Salz einer starken Base

5 Die vorliegende Erfindung betrifft kondensationsvernetzende Dentalmaterialien, insbesondere kondensationsvernetzende Zweikomponenten-Dentalabformmaterialien, auf Basis von alkoxysilylfunktionellen Polyethern, welche insbesondere zur Abdrucknahme geeignet sind, und deren Verwendung. Derartige Materialien werden in der Dentalmedizin bspw. zur Zahnabdrucknahme, Bissregistrierung, Zahnprothesenunterfütterung, als provisorischer und permanenter Dentalzement, provisorisches Verschlussmaterial oder dentales Zahntechnik-Dubliermaterial eingesetzt.

15 Bekannte kondensationsvernetzende Dentalmaterialien enthalten üblicherweise hydroxylfunktionelle Polymere mit einem Siliconrückgrat, welche in Gegenwart organischer Zinnverbindungen als Katalysatoren, Alkoxysilanen und/oder Kie-
selsäureestern als Vernetzer und Wasser aushärten. Allerdings sind derartige Materialien aufgrund des Siliconrückgrats der Polymere vergleichsweise hydrophob, so dass diesen zwecks Herabsetzung der Oberflächenspannung und zur
20 Einstellung der erforderlichen Benetzbarkeit erhebliche Anteile an Tensiden zugefügt werden müssen. Ein weiterer Nachteil dieser Zusammensetzungen liegt in dem Einsatz toxikologisch bedenklicher organischer Zinnverbindungen als Katalysator.

25 Alternativ dazu sind Zweikomponenten-Dentalmaterialien bekannt, welche terminale Alkoxysilylgruppen aufweisende Polymere mit einem hydrophilen Polyetherrückgrat enthalten, die zur Benetzung der feuchten Zahnschubstanz ausreichend hydrophile Eigenschaften aufweisen. Üblicherweise bestehen diese Materialien aus einer Basiskomponente enthaltend alkoxysilylfunktionelle Polyether
30 mit einem mittleren Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol, welche synthe-

- 2 -

sebedingt auch Harnstoff- und/oder Urethangruppen aufweisen können, Füllstoffe sowie ggf. weitere Zusatzstoffe, und einer Katalysatorkomponente, welche neben Füll- und ggf. weiteren Hilfsstoffen eine organische und/oder anorganische Säure als Katalysator enthält.

5

Aus der EP 0 269 819 B1 sind kondensationsvernetzende Zweikomponenten-Dentalmaterialien bekannt, deren Basiskomponente Alkoxysilylendgruppen enthaltende Polyadditionsprodukte mit einer überwiegend linearen Molekülstruktur und einem mittleren Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol enthalten, welche einen Gehalt an Polyethergruppen von 25 bis 90 Gew.-%, einen Gehalt an Urethangruppen von 0,5 bis 10 Gew.-%, einen Gehalt an Harnstoffgruppen von 0,5 bis 10 Gew.-% sowie einen Gehalt an terminalen Alkoxysilylgruppen von 1 bis 25 Gew.-%, und, deren Katalysatorkomponente eine Abmischung enthaltend Wasser sowie organische und/oder anorganische Säuren in Gewichtungsmengenverhältnissen (Wasser/Säure) von 1:0,01 bis 1:40, aufweisen. Allerdings ist die Synthese der in der Basiskomponente enthaltenden funktionellen Polyetherpolymere sehr aufwendig und teuer. Ein weiterer Nachteil dieser Dentalmaterialien liegt in dem Einsatz säurehaltiger Katalysatoren. Zum einen können durch die Säurekatalysatoren bei der Abformung im Patientenmund die Mundschleimhaut und der Zahnschmelz durch Säureätzung geschädigt werden. Zudem erlauben diese Systeme keinen Zusatz an stickstoffbasenhaltigen Substanzen, wie Adstringentien, bspw. Epinephrine, oder anderen säurelabilen therapeutischen Zusätze, da diese durch den Säurekatalysator aufgrund von Protonierung oder Spaltung inaktiviert werden. Ferner erfordert der Einsatz von Säuren bei der Produktion der Dentalmaterialien entsprechende Sicherheitsvorkehrungen.

In der EP 1 226 808 A2 werden kondensationsvernetzende Zweikomponenten-Dentalmaterialien bestehend aus einer Basis- und Katalysatorkomponente offenbart, deren Basiskomponente alkoxyisilylfunktionelle Polyether mit linearer oder verzweigter Hauptkette und einem mittleren Molekulargewicht von 800 bis

30

20.000 g/mol enthalten, welche einen Gehalt an Polyethergruppen von 20 bis 95 Gew.-%, einen Gehalt an terminalen Alkoxysilylgruppen von 0,2 bis 25 Gew.-% sowie ggf. einen Gehalt an Urethangruppen oder Harnstoffgruppen von bis zu 10 Gew.-%, und, deren Katalysatorkomponente eine Mischung enthaltend Wasser sowie organische und/oder anorganische Säuren in Gewichtsmengenverhältnissen von 1:0,01 bis 1:40, aufweisen. Vorzugsweise enthält die Katalysatorkomponente p-Toluolsulfonsäurehydrat als Katalysator sowie ein Polyetherdiol und weitere Zusatzstoffe, wie Füllstoffe, Paraffin, Emulgator und dergl. Zwar sind die in diesen Dentalmaterialien eingesetzten funktionellen Polyetherpolymere gegenüber den zuvor genannten einfacher und kostengünstiger zu synthetisieren und zeichnen sich durch eine bessere Abbindekinetik aus. Allerdings machen auch diese Dentalmaterialien von säurehaltigen Katalysatoren Gebrauch, so dass einerseits die Gefahr der Schädigung der Mundschleimhaut sowie des Zahnschmelzes bei der Abformung im Patientenmund besteht und diesen Materialien zudem keine säurelabilen therapeutischen Zusätze zugesetzt werden können. Ein weiterer Nachteil der Systeme liegt in deren geringeren Lagerstabilität. Eine unabhängig von der Lagerungszeit gleichbleibende Abbindezeit ist allerdings eine der wichtigsten Anforderungen an ein dentales Abformmaterial.

20 In der WO 99/48942 wird vorgeschlagen, zur Vernetzung von als Kleb- oder Dichtstoffen einzusetzenden und Polyethergruppen aufweisenden Polyurethanen metallorganische Verbindungen, wie Eisen- oder Zinnverbindungen, bspw. Zinn(II)oktat, oder tertiäre Amine, wie Triethylamin, einzusetzen. Ein Nachteil dieser Katalysatoren liegt jedoch in deren hohen Toxizität, so dass bei der Produktion der Materialien geeignete sicherheitstechnische Vorkehrungen zu treffen sind und eine Verwendung der Materialien als Dentalabformmassen nicht ohne weiteres möglich ist. Zudem sind insbesondere tertiäre Amine geruchsinintensiv, weshalb deren Einsatz in Dentalmaterialien unerwünscht ist. Ferner sind 30 die in diesen Materialien eingesetzten Polyurethane aufgrund deren hohen An-

- 4 -

teil an Urethangruppen pro Molekül durch starke intermolekulare Wechselwirkungen gekennzeichnet, was bei gegebener Kettenlänge der Moleküle zu einer verglichen mit alkoxysilylfunktionellen Polyethern, die pro Molekül nur zwei Urethangruppen aufweisen, zu einer erhöhten Viskosität der Materialien führt, weswegen in diesen Materialien weniger Füllstoffe eingesetzt werden können, was wiederum erhöhte Herstellungskosten bedingt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein hydrophiles kondensationsvernetzendes Dentalmaterial, insbesondere ein kondensationsvernetzendes Zweikomponenten-Dentalabformmaterial, auf Basis von Alkoxysilylpolyethern zur Verfügung zu stellen, welches lagerstabil ist, insbesondere eine konstante Reaktionskinetik auch nach mindestens 18 Monaten Lagerungszeit gewährleistet, eine gute Biokompatibilität aufweist, insbesondere geruchs- und geschmackneutral ist, zudem den Zusatz säurelabiler Zusätze, wie stickstoffhaltiger Adstringentien, Medikamente, Bakterizide, Fungizide und dergl. ermöglicht und toxikologisch möglichst unbedenkliche Inhaltsstoffe aufweist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein kondensationsvernetzendes Dentalmaterial der Zusammensetzung gemäß Patentanspruch 1 gelöst.

Überraschenderweise konnte im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefunden werden, dass die erfindungsgemäß einzusetzenden Salzkatalysatoren eine gute katalytische Aktivität für Kondensationsreaktionen aufweisen und diese daher hervorragend dafür geeignet sind, in kondensationsvernetzenden Dentalmaterialien auf Basis von alkoxysilylfunktionellen Polyethern als Katalysator eingesetzt zu werden. Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien weisen nicht nur eine für Dentalmaterialien geeignete Reaktionskinetik auf, sondern insbesondere auch eine praxisgerechte Verarbeitungs- und Abbindezeit. Dabei zeichnen sich diese Katalysatoren gegenüber den zu diesem Zweck bisher bekannten Substanzen, wie metallorganischen Verbindungen und tertiären Amine, durch

gute Biokompatibilität aus und erfordern bei der Herstellung der Dentalmaterialien weniger rigide Sicherheitsvorkehrungen. Insbesondere kann auf den Einsatz schwermetallhaltiger Katalysatoren, wie zinn-, zink- oder bleiorganische Katalysatorverbindungen, verzichtet werden. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Salzkatalysatoren insbesondere gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten primären, sekundären und tertiären Aminen liegt in deren Geruchs- und Geschmacksneutralität, was für ein dentales Abformmaterial eine wichtige Eigenschaft ist, um die Patientenakzeptanz zu erreichen und bspw. Würgereaktionen des Patienten bei der Applikation zu vermeiden. Zudem war es für den Fachmann unerwartet, dass derartige Dentalmaterialien auch nach mehrmonatiger Lagerung eine gleich bleibende Reaktionskinetik, insbesondere eine konstante Verarbeitungs- und Abbindezeit, aufweisen. Dies liegt u.a. darin begründet, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatorsalze während der Lagerzeit und nach dem Aushärten keine Neben- oder Abbaureaktionen mit anderen Inhaltsstoffen, wie bspw. mit den Füllstoffen, mit dem ggf. als Pastenbildner eingesetzten Polyether oder dem Alkoxysilylpolyether, eingehen. Abgesehen davon ist der Einsatz eines Salzes als Katalysator verglichen mit dem einer freien Säure und einer freien Base, wie einem tertiärem Amin, auch deshalb vorteilhaft, weil das Salz einen moderaten pH-Wert aufweist, wodurch eine gute Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Dentalmaterialien mit der Mundschleimhaut und dem Zahnschmelz gewährleistet wird, so dass bei der Applikation keine Verätzungen oder Irritationen auftreten. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Dentalmaterialien liegt darin, dass diesen auch säurelabile Zusätze, insbesondere stickstoffhaltige Adstringentien, Medikamente, Bakterizide, Fungizide und dergl., zugesetzt werden können, ohne dass diese während der Lagerung abgebaut werden.

Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien können sowohl als Einkomponenten- als auch als Zweikomponentenmaterial formuliert sein. Während die Formulierung der Einkomponenten-Dentalmaterialien möglichst absolut wasserfrei sein

- 6 -

5 muss, um eine Reaktion der alkoxysilylfunktionellen Polyether während der Lagerung zu verhindern, und die Reaktion der alkoxysilylfunktionellen Polyether nach der Applikation der Materialien auf dem abzuformenden Gegenstand durch Luftfeuchtigkeit initiiert wird, ist der Katalysatorkomponente des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Dentalmaterials vorzugsweise Wasser zugesetzt. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Dentalmaterialien so formuliert, dass die

Basiskomponente A

10

a) wenigstens einen alkoxysilylfunktionellen Polyether,

und die Katalysatorkomponente B

15

b) wenigstens einen Katalysator und

c) Wasser

enthält, wobei der wenigstens eine Katalysator b) ein Salz ist, welches gebildet ist aus wenigstens einem aus der aus

20

- Komplexen von Alkalimetall- und Ammonium-Kationen mit Kronenethern und/oder Kryptanden,
- Tetraalkyl-, Tetraaryl-, Trialkylaryl-, Dialkyldiaryl-, Monoalkyltriarylphosphonium-Kationen, Tetraalkyl-, Tetraaryl-, Trialkylaryl-, Dialkyldiaryl-, Monoalkyltriarylarsonium-Kationen, Tetraalkyl-, Tetraaryl-, Trialkylaryl-, Dialkyldiaryl-, Monoalkyltriarylstibonium-Kationen,
- durch Protonierung einer Base mit einem in Acetonitril gemessenen pK_{BH^+} -Wert von mindestens 20 gebildeten Kationen

30

- 7 -

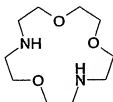
und Kombinationen hiervon bestehenden Gruppe ausgewählten Kation und wenigstens einem Anion einer gesättigten und/oder ungesättigten (cyclo)aliphatischen Carbonsäure, wobei die Carbonsäure eine verzweigte Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von
5 wenigstens 2 Kohlenstoffatomen oder eine unverzweigte Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 4 Kohlenstoffatomen ist. Unabhängig von der Formulierung als Ein- oder Zweikomponentenmaterial ist das Anion des erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatorsalzes vorzugsweise ein Anion einer verzweigten Carbonsäure mit
10 einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 3 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt wenigstens 4 und ganz besonders bevorzugt wenigstens 5 Kohlenstoffatomen oder einer unverzweigten Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 5 Kohlenstoffatomen, wobei insbesondere Anionen
15 von entsprechenden (cyclo)aliphatischen Monocarbonsäuren bevorzugt sind.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Katalysator b) wenigstens ein Salz gebildet aus wenigstens einem Kronenether-Alkalimetallion-Komplex, Kronenether-Ammoniumion-Komplex, Kryptanden-Alkalimetallion-Komplex und/oder Kryptanden-Ammoniumion-Komplex
20 sowie wenigstens einem Anion einer gesättigten und/oder ungesättigten (cyclo)aliphatischen Carbonsäure, wobei die Carbonsäure eine verzweigte Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 2 Kohlenstoffatomen oder eine unverzweigte Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 4 Kohlenstoffatomen ist, eingesetzt.

Vorzugsweise wird in dieser Ausführungsform als Kation des Katalysatorsalzes ein Komplex gebildet aus einem oder mehreren Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ru-

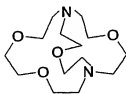
bidium-, Cäsium- und/oder Ammonium-Ionen und einem oder mehreren der nachfolgenden Kronenether und/oder Kryptanden eingesetzt:

- 15 15-Crown-5, 18-Crown-6, Dibenzo-18-crown-6, Dibenzo-21-crown-7, Dibenzo-24-crown-8, Dibenzo-30-crown-10, 1,4,10-Trioxa-7,13-diazacyclopentadecan, 4,7,13,18-Tetraoxa-1,10-diazabicyclo[8.5.5]eicosan, 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan, 3,6,9,14-Tetrathiabicyclo[9.2.1]tetradeca-11,13-dien, 1,4,7,10-Tetrathiacyclododecan, 1,5,9,13-Tetrathiacyclohexadecan-3,11-diol, 1,5,9-Triazacyclododecan, 1,4,7-Triazacyclononan, 1,4,7,10,13,16-Hexamethyl-
10 1,4,7,10,13,16-hexaazacyclooctadecan,



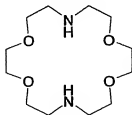
15

1,4,10-Trioxa-7,13-diazacyclopentadecan



20

4,7,13,18-Tetraoxa-1,10-diazabicyclo[8.5.5]eicosan



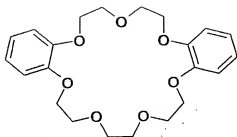
25

30

1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan

- 9 -

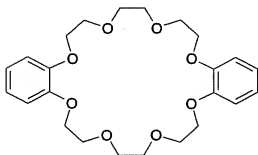
5



Dibenzo-21-crown-7

10

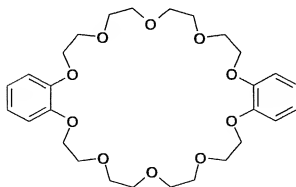
15



Dibenzo-24-crown-8

20

25

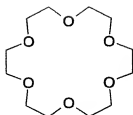


30

Dibenzo-30-crown-10

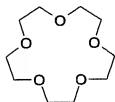
- 10 -

5



18-Crown-6

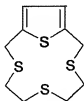
10



15-Crown-5

15

20



3,6,9,14-Tetrathiabicyclo[9.2.1]tetradeca-11,13-dien

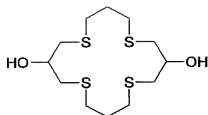
25



1,4,7,10-Tetrathiacyclododecan

- 11 -

5



1,5,9,13-Tetrathiacyclohexadecan-3,11-diol

10



15

1,5,9-Triazacyclododecan

20

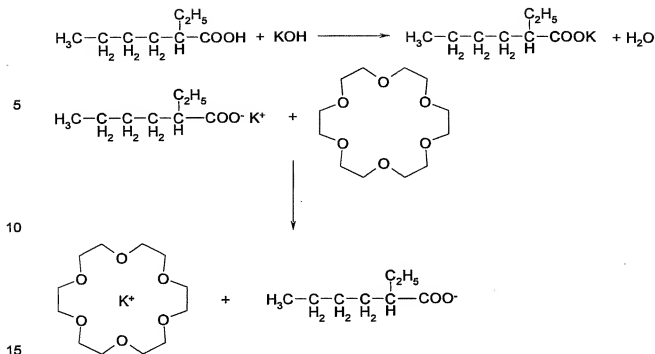


1,4,7-Triazacyclononan.

25

Die Herstellung des in dieser Ausführungsform erfindungsgemäß einzusetzen-
den Katalysatorsalzes kann auf jede dem Fachmann bekannte Art erfolgen, bei-
spielsweise durch folgende Reaktion:

- 12 -

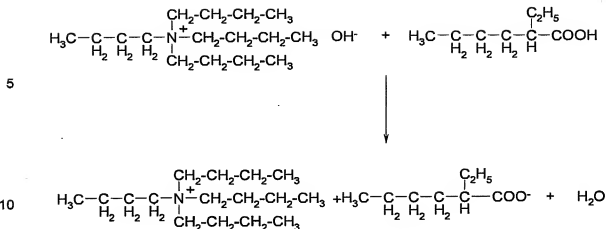


Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Katalysator b) wenigstens ein Salz gebildet aus wenigstens einem Anion einer gesättigten und/oder ungesättigten (cyclo)aliphatischen Carbonsäure, wobei die Carbonsäure eine verzweigte Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 2 Kohlenstoffatomen oder eine unverzweigte Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 4 Kohlenstoffatomen ist, und einem Tetraalkyl-, Tetraaryl-, Trialkylaryl-, Dialkyldiaryl-, Monoalkyltriarylphosphonium-, Tetraalkyl-, Tetraaryl-, Trialkylaryl-, Dialkyldiaryl-, Monoalkyltriarylphosphonium-, Tetraalkyl-, Tetraaryl-, Trialkylaryl-, Dialkyldiaryl-, Monoalkyltriarylphosphonium-, Tetraalkyl-, Tetraaryl-, Trialkylaryl-, Dialkyldiaryl-, und/oder Monoalkyltriarylstibonium-Kation eingesetzt. Beispiele für geeignete Kationen für die gemäß dieser Ausführungsform einzusetzenden Katalysatorsalze sind

5 Tetramethylammonium-, Tetraethylammonium-, Tetrapropylammonium-, Tetra-
butylammonium-, Tetrapentylammonium-, Tetrahexylammonium-, Tetraheptyl-
ammonium-, Tetraoctylammonium-, Tetranonylammonium-, Tetradecylammoni-
um-, Tetramethylphosphonium-, Tetraethylphosphonium-, Tetrapropylphospho-
nium-, Tetrabutylphosphonium-, Tetrapentylphosphonium-, Tetrahexylphospho-
nium-, Tetraheptylphosphonium-, Tetraoctylphosphonium-, Tetranonylphospho-
nium-, Tetradecylphosphonium-, Tetramethylarsonium-, Tetraethylarsonium-,
Tetrapropylarsonium-, Tetrabutylarsonium-, Tetrapentylarsonium-, Tetrahexylar-
sonium-, Tetraheptylarsonium-, Tetraoctylarsonium-, Tetranonylarsonium-,
10 Tetradecylarsonium-, Tetramethylstibonium-, Tetraethylstibonium-, Tetrapro-
pylstibonium-, Tetrabutylstibonium-, Tetrapentylstibonium-, Tetrahexylstiboni-
um-, Tetraheptylstibonium-, Tetraoctylstibonium-, Tetranonylstibonium-, Tetra-
decylstibonium-, Lauryltrimethylammonium-, Myristyltrimethylammonium-, Cetyl-
trimethylammonium-, Stearyltrimethylammonium-, Lauralkonium-, Myristalko-
nium-, Cetalkonium-, Stearalkonium-, Cetylthyldimethylammonium-, Ben-
15 zyltriethylammonium- und Benzalkonium-Ionen.

Die Herstellung der Salze aus den vorgenannten Carbonsäureanionen und den
alkyl- und/oder arylgruppensubstituierten Ammonium-/Phosphonium-/ Arsonium-
20 /Stiboniumionen gemäß dieser Ausführungsform kann auf jede dem Fachmann
bekannte Weise erfolgen, wobei sich beispielsweise die folgender Synthese als
besonders geeignet erwiesen hat:

- 14 -



Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Katalysator b) wenigstens ein Salz gebildet aus wenigstens einem Anion einer gesättigten und/oder ungesättigten (cyclo)aliphatischen Carbonsäure, wobei die Carbonsäure eine verzweigte Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 2 Kohlenstoffatomen oder eine unverzweigte Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 4 Kohlenstoffatomen ist und einem durch Protonierung einer Base mit einem in Acetonitril gemessenen pK_{BH^+} -Wert von mindestens 20 gebildeten Kation eingesetzt. Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn das Dentalmaterial als Katalysator b) ein aus einem vorgenannten Anion und einem durch Protonierung einer Base mit einem in Acetonitril gemessenen pK_{BH^+} -Wert von mindestens 21, besonders bevorzugt mindestens 22 und ganz besonders bevorzugt mindestens 23 gebildeten Kation gebildetes Salz enthält.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, in der dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Katalysator b) ein aus einem Anion einer der vorgenannten Carbonsäuren und einer protonierten Base gebil-

- 15 -

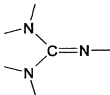
detes Salz einzusetzen, wobei die Base eine Struktur aufweist, welche nach Protonierung der Base eine Mesomeriestabilisierung der positiven Ladung ermöglicht. Mesomeriestabilisierung im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet im Einklang mit dem allgemeinen Lehrbuchwissen, dass sich für die protonierte Base wenigstens zwei Grenzstrukturen formulieren lassen, in denen die positive Ladung an unterschiedlichen Atomen lokalisiert ist, bzw., dass in der protonierten Base π -Elektronen delokalisiert sind. Bevorzugt sind insbesondere aus einem Anion einer der vorgenannten Carbonsäuren und einer protonierten Base gebildete Katalysatorsalze, wobei die Base wenigstens eine Struktureinheit gemäß der allgemeinen Formel I



und/oder gemäß der allgemeinen Formel II



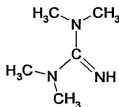
und/oder gemäß der allgemeinen Formel III



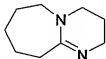
aufweist. Diese Struktureinheiten führen nach der Protonierung der Base zu einer guten Mesomeriestabilisierung der positiven Ladung, was zu einer Stabilisierung der protonierten Form führt.

- 16 -

Insbesondere werden für die dritte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gute Ergebnisse erzielt, wenn als Kation eine aus der aus



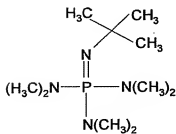
1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG)



Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU),

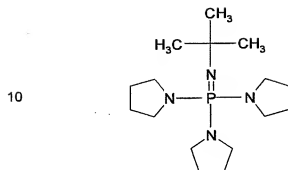


1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN)

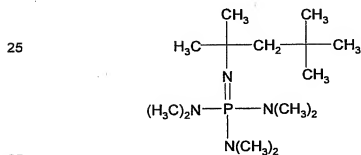


tert-Butylimino-tris(dimethylamino)phosphoran

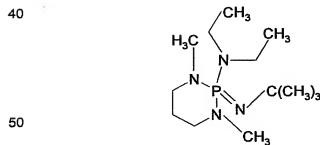
- 17 -



tert-Butylimino-tri(pyrrolidino)phosphoran



tert-Octylimino-tris(dimethylamino)phosphoran

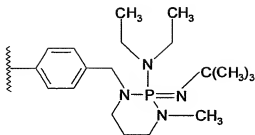


2-tert-Butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyl-perhydro-1,3,2-diazaphosphorin

55

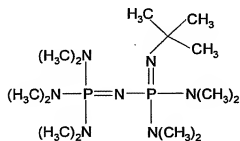
- 18 -

10



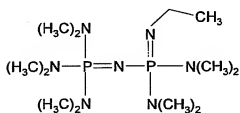
2-tert-Butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyl-perhydro- 1,3,2-diazaphosphorin
auf Polystyrol

20



1-tert-Butyl-2,2,4,4,4-pentakis(diethylamino)-2Λ5, 4Λ5-catenadi(phosphazen)

30

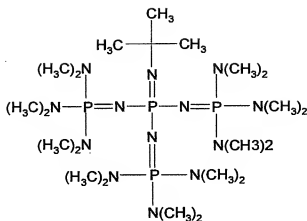


40

1-Ethyl-2,2,4,4,4-pentakis(diethylamino)-2Λ5, 4Λ5-catenadi(phosphazen)

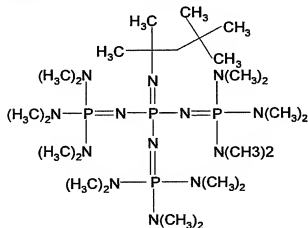
- 19 -

10



1-tert-Butyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino)-phosphoranylidenamino]-2Λ⁵,4Λ⁵-catenadi(phosphazene)

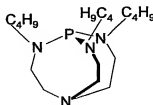
25



35

1-tert-Octyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino)-phosphoranylidenamino]-2Λ⁵,4Λ⁵-catenadi(phosphazene)

45



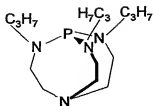
55

60

2,8,9-Triisobutyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan

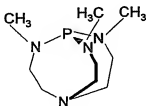
- 20 -

10



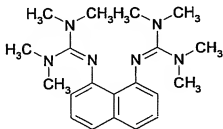
2,8,9-Triisopropyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan

25



2,8,9-Trimethyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan

35



40

1,8-Bis(tetramethylguanidino)naphthalen (TMGN)

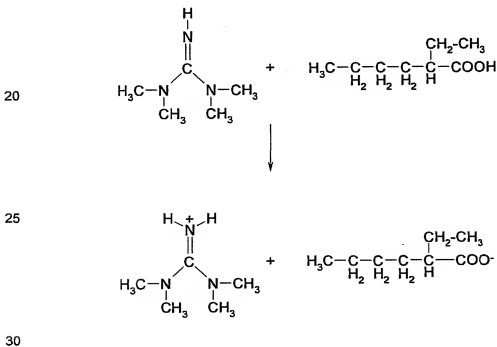
45

sowie 2-tert-Butyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin, 1,5,7-Triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en, 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en und 3,3,6,9,9-Pentamethyl-2,10-diazabicyclo-(4.4.0)dec-1-en bestehenden Gruppe ausgewählte, protonierte Base eingesetzt wird.

- 21 -

Ganz besonders bevorzugt ist die Basenkomponente des Salzes gemäß der dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung tert-Butylimino-tri(pyrrolidino)phosphoran, 1-tert-Butyl-2,2,4,4,4-pentakis(diethylamino)-2Λ⁵,4Λ⁵-catenadi(phosphazen), 1-tert-Butyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino)-phosphoranylidenamino]-2Λ⁵,4Λ⁵-catenadi(phosphazen), tert-Octylimino-tris(dimethylamino)phosphoran, 2,8,9-Tri-isopropyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en, 2-tert-Butyl-1,1,3,3-tetra-methylguanidin, 1,5,7-Triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en und/oder 1,8-Bis(tetramethylguanidino)naphthalen.

Die Herstellung des durch Säure-Base-Reaktion gebildeten Katalysatorsalzes gemäß der dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann auf jede dem Fachmann bekannte Weise erfolgen, beispielsweise durch die nachfolgende Reaktion:



Erfindungsgemäß können in den Dentalmaterialien als Katalysator alle aus wenigstens einem der vorgenannten Kationen und wenigstens einem der vorgenannten Carbonsäureanionen gebildeten Salze eingesetzt werden, wobei insbesondere Salze, in denen das Anion des Katalysatorsalzes ein Anion einer verzweigten Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 3 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt wenigstens 4 und ganz besonders bevorzugt wenigstens 5 Kohlenstoffatomen oder einer unverzweigten Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 5 Kohlenstoffatomen ist, bevorzugt sind. Des weiteren bevorzugt sind Salze, in denen das Anion ein Anion einer gesättigten und/oder ungesättigten (cyclo)aliphatischen Monocarbonsäure mit einer der zuvor genannten (Cyclo)Alkylkettenlänge ist.

Besonders gute Ergebnisse werden insbesondere auch mit Salzen umfassend wenigstens ein durch Deprotonierung resultierendes aliphatisches oder cycloaliphatisches Carbonsäureanion mit einer wenigstens eine und bevorzugt wenigstens zwei Verzweigungen aufweisenden (Cyclo)Alkylkette erzielt. Vorzugsweise wird als Anion des wenigstens einen Katalysatorsalzes ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Carbonsäureanion eingesetzt, das wenigstens eine Verzweigung in γ -Stellung, besonders bevorzugt wenigstens eine Verzweigung β -Stellung und ganz besonders bevorzugt wenigstens eine Verzweigung in α -Stellung zur Carboxylgruppe des Carbonsäureanions aufweist. Ebenso bevorzugt sind entsprechende Carbonsäureanionen, in deren (Cyclo)Alkylkette sowohl in γ -, β - und/oder α -Stellung zu der Carboxylgruppe des Carbonsäureanions jeweils wenigstens eine Verzweigung vorgesehen ist.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird insbesondere für die dritte Ausführungsform, in der das Kation des Katalysatorsalzes durch Protonierung einer Base gebildet wird, vorgeschlagen, in dem Dentalmaterial als Katalysator b) wenigstens ein Salz gebildet aus einer der vorgenannten Kationen und einem Ani-

on einer aus der aus 2,2-Dialkylalkansäure, 3,3-Dialkylalkansäure, 4,4-Dialkylalkansäure, 2,3-Dialkylalkansäure, 2,4-Dialkylalkansäure, 3,4-Dialkylalkansäure, 2,2-Dialkylalkensäure, 3,3-Dialkylalkensäure, 4,4-Dialkylalkensäure, 2,3-Dialkylalkensäure, 2,4-Dialkylalkensäure, 3,4-Dialkylalkensäure, 2,2-Dialkylalkinsäure, 3,3-Dialkylalkinsäure, 4,4-Dialkylalkinsäure, 2,3-Dialkylalkinsäure, 2,4-Dialkylalkinsäure, 3,4-Dialkylalkinsäure, 2-Monoalkylalkansäure, 3-Monoalkylalkansäure, 4-Monoalkylalkansäure, 2,2-Dialkylhexansäure, bevorzugt 2,2-Dialkylnonansäure, 2,2-Dimethyldecansäure, 2,2-Diethyldecansäure, 2,2-Dipropyldecansäure, 2,2-Dibutyldecansäure, 2,2-Dimethylnonansäure, 2,2-Diethylnonansäure, 2,2-Dipropylnonansäure, 2,2-Dibutylnonansäure, 2,2-Dimethyloctansäure, 2,2-Diethyloctansäure, 2,2-Dipropyloctansäure, 2,2-Dibutyloctansäure, 2,2-Dimethylheptansäure, 2,2-Diethylheptansäure, 2,2-Dipropylheptansäure, 2,2-Dibutylheptansäure, 2,2-Dimethylhexansäure, 2,2-Diethylhexansäure, 2,2-Diprylhexansäure, 2,2-Dibutylhexansäure, 2-Butyloctansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Propylpentansäure, 1-Methyl-1-cyclohexancarbonsäure, 2,2-Dimethylbuttersäure, 2,2-Dimethylvaleriansäure, 3,5,5-Trimethylhexansäure, 2-Ethylhexansäure, Decansäure, Octansäure, Hexansäure und Önanthsäure bestehenden Gruppe ausgewählten Säure vorzusehen.

Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Dentalmaterial als Zweikomponentensystem formuliert und enthält als Katalysator b) wenigstens ein Salz von Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en und/oder 1,1,3,3-Tetramethylguanidin mit 2-Alkylalkansäure, insbesondere 2-Alkylhexansäure, 2-Ethylhexansäure, 2,2-Dialkylalkansäure, 2,2-Dialkylhexansäure, 2,2-Dialkylnonansäure, 2,2-Dimethylhexansäure, 2,2-Diethylhexansäure, 2,2-Dimethylnonansäure, 2,2-Diethylnonansäure und/oder 2-Propylpentansäure.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, dass die in den erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatorsalzen vorgesehenen Kationen und/oder Carbonsäureanionen Alkoxysilylgruppen aufweisen. Dadurch wird erreicht, dass das Katalysatorsalz nach Aushärten des Dentalmaterials in der Polyethermatrix eingebunden ist und aus dem dentalen Abformmaterial nicht mehr
5 herausgelöst werden kann.

Erfindungsgemäß können die Dentalmaterialien als Katalysator b) eines oder, in beliebiger Kombination miteinander, mehrere der zuvor genannten Salze enthalten.
10 Vorzugsweise enthält das Dentalmaterial nur eines der zuvor genannten Salze als Katalysator, wobei besonders bevorzugt neben dem einen oder mehreren erfindungsgemäß einzusetzenden Salzen keine weiteren Katalysatoren, insbesondere keine metallorganischen Metallsalze, tertiären Amine oder freie Säuren, eingesetzt werden.

15 Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial ein Katalysatorsalz b) mit einem in Wasser (Ampuwa, pH 5,8) gemessenen pH-Wert zwischen 7 und 11 und besonders bevorzugt zwischen 7 und 9 eingesetzt.

20 Wie der Fachmann erkennt hängt die Menge an einzusetzendem Katalysatorsalz u.a. von der Löslichkeit des Salzes in der eingesetzten Polyethermatrix ab. Vorzugsweise beträgt die Menge an einzusetzendem Katalysatorsalz, bezogen auf die Gesamtmischung des Dentalmaterials, 0,001 bis 1 mmol/g, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,5 mmol/g, ganz besonders bevorzugt 0,001 bis
25 0,1 mmol/g und höchst bevorzugt 0,005 bis 0,05 mmol/g. Selbstverständlich muss das eingesetzte Katalysatorsalz eine Mindestlöslichkeit in der eingesetzten Polyethermatrix aufweisen, um überhaupt katalytisch wirken zu können.

Um die Menge an einzusetzendem Katalysatorsalz möglichst gering zu halten,
30 wird in Weiterbildung des Erfindungsgedankens vorgeschlagen, in dem Dental-

material ein Katalysatorsalz mit einer hinreichend hohen Löslichkeit in dem Polyethermaterial, d.h. mit einer ausreichenden katalytischen Aktivität, einzusetzen, wobei die katalytische Aktivität im Sinne der vorliegenden Patentanmeldung durch die Aushärtezeit nach ISO 4823 (Ausgabe 1992), bestimmt durch Rückstellung nach Verformung, charakterisiert ist. Vorzugsweise wird ein Katalysatorsalz eingesetzt, dass mit Polytetrahydrofuran, Polyethylenglycol und besonders bevorzugt Polypropylenglycol sowie deren Mischungen und Copolymerisate als Polyethermatrix eine Aushärtezeit von kleiner gleich 30 min, besonders bevorzugt kleiner gleich 15 min für eine Zahntechnik-Dubliermasse bzw. eine Aushärtezeit von kleiner gleich 15 min, besonders bevorzugt kleiner gleich 10 min, ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 7 min und höchst bevorzugt kleiner gleich 6 min für eine dentale Abformmasse ergibt.

Wenn das erfindungsgemäße Dentalmaterial als Einkomponentenmaterial formuliert ist, sollte es möglichst absolut wasserfrei sein, um eine Reaktion der alkoxysilylfunktionellen Polyether während der Lagerung zu vermeiden.

In dem Fall, dass das Dentalmaterial als Zweikomponentenmaterial formuliert ist, enthält die Katalysatorkomponente B vorzugsweise Wasser, wohingegen die Basiskomponente A möglichst absolut wasserfrei ist. Vorzugsweise enthält die Katalysatorkomponente B des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Dentalmaterials, bezogen auf die Gesamt Mischung, 0,005 bis 3 mmol/g, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 mmol/g und ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 1 mmol/g an Wasser.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Dentalmaterials wenigstens einen verstärkenden Füllstoff (d_1) und/oder wenigstens einen nicht-verstärkenden Füllstoff (d_2). Bei der Formulierung als Zweikomponenten-Material kann die Basiskomponente A wenigstens einen der vorgenannten Füllstoffe enthalten, wobei vorzugsweise sowohl in der Basiskomponente A als auch in der Katalysator-

komponente B wenigstens ein verstärkender Füllstoff und/oder wenigstens ein nicht-verstärkender Füllstoff vorgesehen ist.

5 Als verstärkende Füllstoffe d₁) eignen sich insbesondere hochdisperse, aktive Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von wenigstens 50 m²/g und/oder einer Primärpartikelgröße von kleiner gleich 100 nm, besonders bevorzugt kleiner gleich 80 nm. Besonders geeignet sind solche mit einer Primärpartikelgröße im Nanometerbereich, welche als Aggregate und/oder Agglomerate vorliegen können. Bevorzugt ist der wenigstens eine verstärkende Füllstoffe d₁) eine Substanz
10 ausgewählt aus der Gruppe, welche aus Aluminiumhydroxid, Zinkoxid, Titandioxid, Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid sowie gefällter und/oder pyrogener Kieselsäure besteht. Selbstverständlich können die zuvor genannten Verbindungen einzeln oder in beliebiger Kombination miteinander eingesetzt werden, und zwar auch sowohl in hydrophiler als auch in hydrophobierter Form.

15 Ferner bevorzugt liegt der wenigstens eine verstärkende Füllstoff d₁) in Form von Nanopartikeln, als faser- oder blättchenförmiger Füllstoff, bspw. mineralischer, faserförmiger Füllstoff, oder als synthetischer, faserförmiger Füllstoff vor.

20 In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, bei Formulierung als Zweikomponentenmaterialien vorzugsweise in der Basiskomponente A, verstärkende Füllstoffe d₁) vorzusehen, die einen Wassergehalt von maximal 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von maximal 0,3 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von maximal 0,15 Gew.-% aufweisen und höchst bevorzugt absolut
25 bzw. im Wesentlichen wasserfrei sind, wobei der Wassergehalt über Karl-Fischer Titration bestimmt wird.

Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, weist der wenigstens eine verstärkende Füllstoff d₁) mit einer BET-
30 Oberfläche von größer 50 m²/g in der Basiskomponente A einen pH-Wert von 5

- 27 -

bis 11, bevorzugt von 5 bis 9 und besonders bevorzugt von 5,5 bis 8,5, auf. Auf diese Weise wird eine Degradierung der alkoxysilylfunktionellen Polyether während der Lagerung vermieden.

- 5 Bei Formulierung als Zweikomponentensystem enthält vorzugsweise die Basis-
komponente A, bezogen auf die Komponente A, 0 bis 50 Gew.-%, besonders
bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%,
und die Katalysatorkomponente B, bezogen auf die Komponente B, 0 bis 50
Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevor-
10 zugt 0,1 bis 30 Gew.-% wenigstens eines verstärkenden Füllstoffs d₁).

- Als nichtverstärkende Füllstoffe d₂) eignen sich prinzipiell dieselben Substanzen
wie für die verstärkende Füllstoffe d₁), wobei die nichtverstärkenden jedoch
zwingend eine BET-Oberfläche von weniger als 50 m²/g (Schriftenreihe Pigmen-
15 te Degussa Kieselensäuren, Nummer 12, Seite 5 sowie Nummer 13, Seite 3) auf-
weisen. Bevorzugt ist der wenigstens eine nichtverstärkende Füllstoffe d₂) eine
Substanz ausgewählt aus der Gruppe, welche aus Erdalkalimetalloxiden, Erdal-
kalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallfluorid, Erdalkalimetallcarbonaten, Calciu-
mapatit (Ca₅[(F, Cl, OH, ½CO₃) | (PO₄)₃], insbesondere Calciumhydroxylapatit
20 (Ca₅[(OH) | (PO₄)₃]), Titandioxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumhydroxid, Siliciumdi-
oxid, gefällter Kieselensäure und Calciumcarbonat besteht. Selbstverständlich
können die zuvor genannten Verbindungen einzeln oder in beliebiger Kombina-
tion miteinander eingesetzt werden, und zwar auch sowohl in hydrophiler als
auch in hydrophobierter Form.

25

Vorzugsweise weisen die eingesetzten nichtverstärkenden Füllstoffe d₂) eine
mittlere Korngröße von größer als 0,1 µm (Ullmann Encyclopädie der Techni-
schen Chemie, Band 21, Seite 523) auf.

- 28 -

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird bei Formulierung des Dentalmaterials als Zweikomponentensystem vorgeschlagen, dass der wenigstens eine nichtverstärkende Füllstoff d₂) in der Basiskomponente A einen Wassergehalt von maximal 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 0,1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt maximal 0,05 Gew.-% aufweist und höchst bevorzugt absolut bzw. im Wesentlichen wasserfrei ist.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der wenigstens eine nichtverstärkende Füllstoff d₂) in der Basiskomponente A einen pH-Wert von 5 bis 11, bevorzugt von 5 bis 9 und besonders bevorzugt von 5,5 bis 8,5, auf, um eine Degradierung der alkoxysilylfunktionellen Polyether während der Lagerung zu vermeiden.

Vorzugsweise enthält die Basiskomponente A des erfindungsgemäßen Dentalmaterials, bezogen auf die Komponente A, 0 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 70 Gew.-%, und die Katalysatorkomponente B, bezogen auf die Komponente B, 0 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 70 Gew.-% wenigstens eines nichtverstärkenden Füllstoffs d₂).

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, dass bei Formulierung als Zweikomponentenmaterial die in der Katalysatorkomponente B enthaltenen verstärkenden und/oder nichtverstärkenden Füllstoffe einen pH-Wert zwischen 6,0 und 11,0 und ganz besonders bevorzugt solche mit einem pH-Wert zwischen 7,0 und 10,0 aufweisen.

Insgesamt beträgt der Gesamtgehalt an Füllstoffen sowohl bei der Formulierung des Dentalmaterials als Ein- als auch als Zweikomponentensystem, bezogen auf die Gesamtmischung, 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 80 Gew.-%, be-

sonders bevorzugt 0,1 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 70 Gew.-%.

5 Als alkoxysilylfunktionelle Polyether a) können prinzipiell alle Polyether enthaltend Alkoxysilylgruppen eingesetzt werden, wobei das Polyetherrückgrat linear und/oder verzweigt und beispielsweise aus Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran und/oder deren Copolymeren aufgebaut sein kann, wobei diese Monomere statistisch, blockweise oder in einer taktischen Ordnung vorliegen können. Als Starter für die Polyether und/oder Copolymere können ein- oder mehrwertige Alkohole verwendet werden, wie bspw. Methanol, Butanol, 10 Glycerin, Trimethylpropan, Pentaerythrit und Sorbitol. Beispielsweise können Copolymere aus Polytetrahydrofuran mit Polyethylenoxid oder aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid eingesetzt werden, wobei reines Polypropylenoxid besonders bevorzugt ist. Ferner bevorzugt sind Polyether mit seitenständigen Alkylgruppen, wobei jede oder wenigstens jede zehnte Monomerstruktureinheit 15 eine seitenständige Alkylgruppe trägt. Geeignete Handelsprodukte sind Acclaim 4200, Acclaim 6320N, Acclaim 12200, Acclaim 8200 und Acclaim 6300 der Bayer AG, Polyglycol P41/300 und Polyglycol P41/3000 (Clariant) sowie Poly-(ethylenglycol-ran-propylenglycol) (Aldrich). Bevorzugt weisen die Polyether a) 20 ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 500 bis 25.000 g/mol und besonders bevorzugt von 5.000 bis 20.000 g/mol auf.

Ein Auswahlkriterium für den erfindungsgemäß geeigneten Polyether ist neben der Kettenlänge (Elastizität), der Alkoxysilylfunktionalisierung (Aushärte-Kinetik) 25 und der Anzahl der Urethan-/Harnstoffgruppen (Viskosität, Rheologie) die Hydrophilie des Polyethers, die über die Anzahl, Struktur und Polarität der Monomerwiederholungseinheiten des Polyetherpolymers bestimmt wird. Die Hydrophilie für ein Dentalabformmaterial muss einerseits ausreichend hoch sein, um ein gutes Anfließen an feuchte Zahnschmelze sicherzustellen (niedrige Kontaktwinkel), aber andererseits darf das Material nicht zu hydrophil sein, da sonst 30

- 30 -

Wasser, Feuchtigkeit oder Speichel während der Abdrucknahme bzw. beim Desinfizieren bzw. beim Ausgießen mit Gips zur Quellung führt und damit die erforderliche Dimensionsgenauigkeit nicht mehr gegeben ist. Die Hydrophilie des Polyethers ist darüber hinaus auch unter anderem für die Löslichkeit des erfindungsgemäßen Katalysators mit verantwortlich.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der wenigstens eine alkoxysilylfunktionelle Polyether einen Gehalt an Polyethergruppen zwischen 5 und 30 mmol/g und besonders bevorzugt zwischen 10 und 25 mmol/g auf.

Vorzugsweise ist die Alkoxysilylstruktureinheit bzw. sind die Alkoxysilylstruktureinheiten des Polyethers a), bezogen auf das Polymerrückgrat, terminal angeordnet und fallen unter die allgemeine Formel IV



worin R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander Alkoxy-, Alkyl-, Aryl-, Aaryl-, Alkylarylgruppen oder Wasserstoff, bevorzugt Butoxy-, Propoxy-, Ethoxy-, Methoxy-, Hexyl-, Pentyl-, Butyl-, Propyl-, Ethyl- oder Methylgruppen, besonders bevorzugt Ethoxy-, Methoxy-, Ethyl- oder Methylgruppen, sind mit der Maßgabe, dass mindestens einer der vorgenannten Reste, vorzugsweise zwei oder alle drei Reste, Alkoxygruppen sind.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, dass der wenigstens eine Polyether a) einen Alkoxygruppengehalt von 0,02 bis 12 mmol/g, besonders bevorzugt von 0,04 bis 6 und ganz besonders bevorzugt von 0,04 bis 3 mmol/g, aufweist.

Durch die Art und Anzahl der Alkoxygruppen pro Siliziumatom lässt sich die Kondensationskinetik und damit der Verarbeitungs- und Abbindezeit des Dentalmaterials einstellen. Bevorzugt werden diese Parameter derart gewählt, dass die Verarbeitungszeit 30 Sekunden bis 3 Minuten, besonders bevorzugt zwischen 1 und 2,5 Minuten und ganz besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 2 Minuten und/oder die nach ISO 4823 (Ausgabe 1992) bestimmte Abbindezeit im Patientenmund (sog. Mundverweildauer) maximal 15 Minuten, besonders bevorzugt maximal 10 Minuten, ganz besonders bevorzugt maximal 7 Minuten und höchst bevorzugt 6 Minuten beträgt.

Vorzugsweise weist der wenigstens eine Polyether a) als dritte Struktureinheit (neben den terminalen Alkoxygruppen und den Polyethergruppen) jeweils an den terminalen Alkoxysilylgruppen angeordnete Alkylenspacer, welche bevorzugt C₁-C₆-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C₁-C₃-Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt Ethylengruppen und/oder Methylengruppen und höchst bevorzugt Methylengruppen sind, auf.

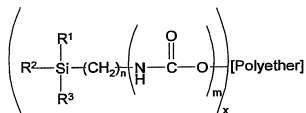
Zudem kann der wenigstens eine Polyether a) als vierte Struktureinheit 0 bis 8 mmol/g, besonders bevorzugt 0 bis 4 mmol/g, ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 2 mmol/g und höchst bevorzugt 0,1 bis 0,4 mmol/g Urethangruppen und/oder 0 bis 8 mmol/g, besonders bevorzugt 0 bis 2 mmol/g, ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 2 mmol/g und höchst bevorzugt 0,1 bis 0,4 mmol/g Harnstoffgruppen aufweisen. Insbesondere dann, wenn der wenigstens eine Polyether a) als vierte Struktureinheit Harnstoff- und/oder Urethangruppen aufweist, ist eine Methylengruppe als Spacer bevorzugt. Durch den Einsatz solcher α -aktivierter Alkoxysilylpolyether werden hydrophile, lagerstabile Zweikomponenten-Dentalabformmassen erhalten, welche mit einem erfindungsgemäß als Katalysator einzusetzenden Salz überraschend schnell durch Kondensationsreaktion vernetzen. Insgesamt sollte der Gehalt an Urethan- bzw. Harnstoffgruppen pro Molekül so gering wie möglich gehalten werden, um die intermolekula-

- 32 -

ren Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polyetherketten zu minimieren, um die durch den Polyetherzusatz begründete Viskosität so gering wie möglich zu halten, was den Zusatz höherer Mengen an Füllstoffen in dem Dentalmaterial ermöglicht und somit mehr Formulierungsfreiräume und kostengünstigere Rezepturen einräumt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Polyether, die innerhalb der Polyetherkette keine Urethan- oder Harnstoffgruppen enthalten und die an jedem Kettenende höchstens/nicht mehr als eine Urethan- oder Harnstoffgruppe und höchstens/nicht mehr als eine (Alkoxy)silylgruppe und höchstens/nicht mehr als eine Methylenspacergruppe tragen, einzusetzen. Der Einsatz dieser Polyether führt verglichen mit den im Stand der Technik eingesetzten Polyurethan-Alkoxysilylpolyethern zu Formulierungen mit niedrigerer Viskosität, so dass den Dentalmaterialien mehr Füllstoffe zugegeben werden können, was zu einer Reduzierung der Herstellkosten führt.

Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die einzelnen Struktureinheiten des wenigstens einen Polyethers a) folgendermaßen angeordnet:



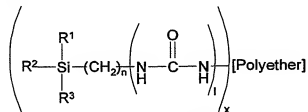
worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Alkoxy-, Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkylarylgruppen oder Wasserstoff, bevorzugt Butoxy-, Propoxy-, Ethoxy-, Methoxy-, Hexyl-, Pentyl-, Butyl-, Propyl-, Ethyl- oder Methylgruppen, besonders bevorzugt Ethoxy-, Methoxy-, Ethyl- oder Methylgruppen, sind mit der Maßgabe, dass mindestens einer

- 33 -

der vorgenannten Reste, vorzugsweise zwei oder alle drei Reste, Alkoxygruppen sind, sowie

x=1 bis 6, bevorzugt x=2 bis 4 und ganz besonders bevorzugt x=2, n=1 bis 6, bevorzugt n=1 bis 3 und ganz besonders bevorzugt n=1 sowie m=0 oder 1, besonders bevorzugt m=1, ist.

oder



worin R¹, R² und R³ unabhängig voneinander Alkoxy-, Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkylarylgruppen oder Wasserstoff, bevorzugt Butoxy-, Propoxy-, Ethoxy-, Methoxy-, Hexyl-, Pentyl-, Butyl-, Propyl-, Ethyl- oder Methylgruppen, besonders bevorzugt Ethoxy-, Methoxy-, Ethyl- oder Methylgruppen, sind mit der Maßgabe, dass mindestens einer der vorgenannten Reste, vorzugsweise zwei oder alle drei Reste, Alkoxygruppen sind, sowie

x=1 bis 6, bevorzugt x=2 bis 4 und ganz besonders bevorzugt x=2, n=1 bis 6, bevorzugt n=1 bis 3 und ganz besonders bevorzugt n=1 sowie l=0 oder 1, besonders bevorzugt l=1 ist.

Gemäß einer besonderen Ausführung der vorliegenden Erfindung ist der Alkylspacer in den vorgenannten Struktureinheiten Mäthylen (n=1).

Die Herstellung dieser alkoxysilylfunktionellen Polyether ist bekannt und wird beispielsweise in der DE 101 04 079 A1, EP 0 629 819 B1, DE 101 39 132, US 4,906,707, EP 0 372 561 A1, EP 1 303 560 A1 und EP 0 170 865 B1, welche hiernit als Referenz eingeführt und als Teil der Offenbarung gelten, beschrieben. Beispiele für kommerziell erhältliche und im Rahmen der vorliegenden Er-

- 34 -

findung geeignete Polyether sind MS Polymer S 203H, MS Polymer S 303H (Kaneka), Polymer XP ST55, ST50, ST51, ST53 (Hanse), SLM 414000 (Wacker), SLM 414001 (Wacker), Baycoll XP 2458 und Desmoseal XP 2447 (Bayer AG), wobei der unter dem Handelsnamen SLM 414000 vertriebene Dimethoxy(methyl)silylmethylcarbamaterminierte Polyether :

5



10

und Dimethoxy(methyl)silylmethylharnstoff-terminierte Polyether:

15



besonders bevorzugt sind.

- 20 In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial ein oder mehrere der folgenden Zusatz- bzw. Hilfsstoffe zuzusetzen:

- 25 f) Thixotropierungsmittel,
- g) Wasserfänger,
- h) Pastenbildner,
- i) Tensid,
- j) Wirkstoff,
- k) Weichmacher,
- 30 l) optische Abtastung ermöglichende Substanz,
- m) Geschmacks- und/oder Geruchsstoff,

- 35 -

- n) Diagnostik ermöglichende Substanz,
 - o) Fluoridierungsmittel,
 - p) Bleichsubstanz,
 - q) Desensibilisierungsmittel,
 - 5 r) Haftverbundvermittler,
 - s) Farbstoff,
 - t) Indikator,
 - u) Stabilisator (Antioxidanz, Radikalfänger).
- 10 Dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial können optional Thixotropierungsmittel f) zugesetzt werden, wobei sich zu diesem Zweck insbesondere hochmolekulare Polyether, wie Polyethylenglykol, Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Copolymere, Poly-Tetrahydrofuran, Kohlenwasserstoffwaxe, Amidwaxe, Triglyceride, Kieselsäuren und Silicate als besonders geeignet erwiesen haben.
- 15 Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Dentalmaterialien, wenn als Zweikomponentensystem formuliert vorzugsweise in der Basiskomponente A, wenigstens einen Wasserfänger g) auf, welcher besonders bevorzugt aus der Gruppe, welche aus Alkoxysilanen, Titanaten, wie Tetraisopropyltitanat, Zirkonaten, wie Tetrapropylzirkonat, Zeolithen, Aluminiumsulfat, wasserfreiem Calciumsulfat (bspw. Drierite®), Blaugel und/oder Oxazolidinen besteht, ausgewählt ist.
- 20 In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, als Wasserfänger g) ein oder mehrere funktionelle Alkoxysilane einzusetzen, da durch solche Verbindungen zusätzlich die Vernetzungsgeschwindigkeit, die Struktur und die Eigenschaften des resultierenden Elastomers eingestellt werden können. Bevorzugt ist das wenigstens eine funktionelle Alkoxysilan eine Verbindung der allgemeinen Formel V

- 36 -



mit $R^B=H$, Alkyl, Alkenyl, $-(CH_2)_n-Z$, wobei $n=1$ bis 6,

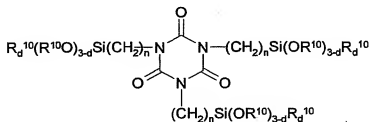
$R^9=$ Alkoxy,

$Z=NH_2$, NHR , NR_2 , wobei $R=$ Alkyl, Aminoalkyl, $-C(O)OCH_3$, sowie

$x=1, 2, 3$ oder 4,

wobei besonders bevorzugt $R^B=$ Alkenyl, insbesondere Vinyl, oder $-(CH_2)_n-Z$ mit $Z=NHR$ und $n=1$ oder 3, insbesondere $n=1$, und/oder $x=3$ und/oder $R=-C(O)OCH_3$.

Besonders bevorzugt ist das wenigstens eine funktionelle Alkoxysilan g) Vinyltrimethoxysilan, N-Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbammat und/oder eine Verbindung der folgenden Formel:



worin $n = 1$ bis 6, bevorzugt $n = 1$ oder 3, besonders bevorzugt $n = 1$,
 $d = 0$ oder 1, und

$R^{10} =$ ein linearer oder verzweigter C_1 - C_{30} -Alkylrest, in dem die Wasserstoffatome teilweise durch Halogenatome, OH -, NH_2 -, NO_2 - oder auch weitere C_1 - C_6 -Alkylreste substituiert sein können, sind.

Die zuvor genannten Verbindungen sind reaktive Silane, die als Wasserfänger zur Beseitigung von in der Komponente A der Dentalzusammensetzung noch vorhandenen Wasserspuren fungieren.

Des weiteren enthalten die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Dentalmaterialien vorzugsweise, und zwar wenn als Zweikomponentensystem formuliert besonders bevorzugt in der Katalysatorkomponente B, wenigstens
5 einen Pastenbildner h), da dieser die Einstellung einer pastenartigen Konsistenz, bspw. dünn-, mittel- oder zähfließend, sowie eine homogene Vermischung des Salzes und der festen verstärkenden und nichtverstärkenden Füllstoffen ermöglicht. Vorzugsweise wird als wenigstens ein Pastenbildner h) eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe, welche aus Polyethern, Polyvinylpyrrolldonen,
10 Polyurethanen, Polyestern, Wachsen, Vaseline, Paraffinölen, Siliconölen, mehrwertigen Alkoholen, Propylenglycolen, Polypropylenglycolen, Ethylenglycolen, Polyethylenglycolen, Copolymerisaten aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Cellulose, Polysacchariden, Glycerin und Poly(meth)acrylsäuren besteht, eingesetzt. Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien auch eine beliebige
15 Kombination zweier oder mehrerer der zuvor genannten Verbindungen enthalten.

Besonders bevorzugt sind hydrophile Pastenbildner, in denen sich die erfindungsgemäße Katalysatorbase mit Wasser homogen mischen lässt. Die Mischbarkeit kann durch Zusatz von Tensiden noch verbessert werden. Besonders bevorzugte Vertreter sind Polyether, Polyurethane, Polyester, mehrwertige Alkohole, insbesondere Propylenglycole, Polypropylenglycole, Ethylenglycole, Polyethylenglycole, Butylenglycole, Polybutylenglycole und Glycerin, sowie Mischungen und Copolymere hiervon.
20 25

Bei den ggf. als Tensid, Emulgator und/oder Stabilisator eingesetzten Verbindungen i) handelt es sich vorzugsweise um anionische Tenside, besonders bevorzugt Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate oder Alkylbenzolphosphate, kationische Tenside, besonders bevorzugt Tetraalkylammoniumhalogenide, nichtioni-
30

sche Tenside, besonders bevorzugt Alkyl- und Alkylphenyl-Polyalkylalkylenoxide, Fettsäurealkoxylate, Fettalkoholalkyloxylate sowie deren Alkylether und Alkylester, Fettsäurealkylolamide, Saccharosefettsäureester, Trialkylaminoxide, Silicontenside (z.B. Silwet L77, Tegopren 5878) oder Fluortenside, oder um amphotere Tenside, besonders bevorzugt sulfatierte oder oxyethylierte Kondensationsprodukte aus Alkenylphenolen und Formaldehyd, Ethylenoxid-propylenoxid-Blockpolymerisate oder modifizierte Polysiloxane. Mit Vorteil können auch in den alkoxysilylfunktionellen Polyether a) einpolymerisierbare Tenside, wie sie in der US 4,160,778, die hiermit als Referenz eingeführt und als Teil der Offenbarung gilt, offenbart sind, eingesetzt werden. Zusätzlich oder alternativ dazu können auch Derivate der zuvor genannten Tenside eingesetzt werden, bspw. solche, die über funktionelle Gruppen, wie -OH, -CH=CH₂, -OCO-(CH₃)C=CH₂ sowie Alkoxysilylgruppen, verfügen. Zudem können, wenn auch weniger bevorzugt, andere, dem Fachmann bekannte Tenside eingesetzt werden.

Bevorzugt wird als eingesetzten Verbindungen i) ein Silicontensid eingesetzt, da sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt hat, dass mit diesen Verbindungen überraschenderweise in der Polyethermatrix sehr niedrige, mit der Methode "liegender Tropfen" bestimmte, Kontaktwinkel erzielt werden können.

Diese Mischungen zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Benetzbarkeit und ein hervorragendes Anfließverhalten an feuchte Zahn- und Gewebssubstanz aus. Trotz dieser guten hydrophilen Eigenschaften quillt das Material nicht bei Kontakt mit wässrigen Medien, wie Wasser, Speichel, Blut, Desinfektionsbad oder wässrigem Gipsbrei. Die gute initiale Benetzbarkeit der Mischungen ist wichtig für die detailgetreue Abformung des Abformmaterials in dem Patientenmund während der Verarbeitung und dem ersten Kontakt mit feuchter Mund-/Zahnschubstanz und drückt sich durch einen niedrigen Kontaktwinkel von kleiner 50°, insbesondere kleiner gleich 45°, gemessen mit einem Kontaktwin-

- 39 -

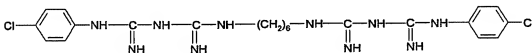
kelmessgerät der Firma Krüss bei 20 °C mit der Messmethode "liegender Tropfen", aus. Zudem zeichnet sich auch das ausgehärtete Abformmaterial zum Zeitpunkt des Ausgießens mit Gips (direkt oder 2 Stunden nach dem Aushärten) durch einen Kontaktwinkel von kleiner 60°, insbesondere kleiner gleich 55°, aus.

5

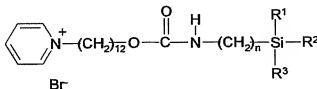
Zudem können die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien eine oder mehrere Wirkstoffe j) enthalten, welche in Abhängigkeit von deren chemischen Funktionalität bei Formulierung als Zweikomponentensystem in der Basiskomponente A oder der Katalysatorkomponente B enthalten sein können. Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Wirkstoffen zählen insbesondere Adstringentien, wie Epinephrine, antibakteriell und/oder antifugal wirkende Substanzen, wie Hexitidine (bspw. 5-Amino-1, 3-bis(2-ethylhexyl)-5-methylhexahydropyrimidin), Triclosane (bspw. 2,4,4'-Trichloro-2-hydroxydiphenylether) und Chlorhexidin:

10

20



25



30

worin R¹, R² und R³ unabhängig voneinander Alkoxy-, Alkyl-, Aryl-, A-alkyl-, Alkylarylgruppen oder Wasserstoff, bevorzugt Butoxy-, Propoxy-, Ethoxy-, Methoxy-, Hexyl-, Pentyl-, Butyl-, Propyl-, Ethyl- oder Methylgruppen, besonders bevorzugt Ethoxy-, Methoxy-, Ethyl- oder Methylgruppen, sind mit der Maßgabe, dass mindestens einer der vorgenannten Reste, vorzugsweise zwei oder alle drei Reste, Alkoxygruppen sind.

- 40 -

Als Weichmacher k) kommen insbesondere nicht reaktive Polyether, Polyester, Polyurethane, Phthalate, Mono-, Di-, Tri- oder höherwertige Ester, insbesondere Acetyltributylcitrat, Mesamoll® (Bayer) und Triglyceride in Betracht, welche bei Formulierung als Zweikomponentensystem je nach deren chemischen Natur der Komponente A und/oder der Komponente B zugesetzt werden.

Als die optische Lesbarkeit/Abtastung ermöglichenden Verbindungen l) können alle dem Fachmann zu diesem Zweck bekannte Substanzen, insbesondere Metallpulver, Metallpigmente, Metallicpigmente, Zinkoxid, Zirkonoxid und Titandioxid, eingesetzt werden, welche bei Formulierung als Zweikomponentensystem je nach deren chemischen Natur der Komponente A und/oder der Komponente B zugesetzt werden.

Zudem können die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien in einer der beiden oder in beiden Komponenten übliche Geschmacks- und/oder Geruchsstoffe m) und/oder für die Diagnostik nützliche Zusätze n) enthalten, wie sie bspw. in der EP 1 339 373, PCT/EP00/05418 und DE 100 61 195 beschrieben sind.

Als Fluoridierungshilfsstoffe o) haben sich insbesondere Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Ammoniumfluorid, Fluorophosphate und Aminfluoride, wie N'-Octadecylbimethylen-diamin-N, N, N'-bis(2-ethanol)-dihydrofluorid (wie in ZM 93, Nummer 15, Seite 32 ff. beschrieben), als geeignet erwiesen, welche bei Formulierung als Zweikomponentensystem ebenfalls in Abhängigkeit von deren chemischen Natur der Komponente A und/oder der Komponente B zugesetzt sein können.

Zudem kann das erfindungsgemäße Dentalmaterial, bei Formulierung als Zweikomponentensystem in der Komponente A und/oder der Komponente B, als Bleichsubstanz p) eine oder mehrere verschiedene Peroxide enthalten, welche vorzugsweise aus der Gruppe, welche aus Alkalimetall- und Erdalkalimetallperoxiden, Wasserstoffperoxid sowie Carbamidperoxid besteht, ausgewählt sind.

Beispiele für geeignete Desensibilisierungsmittel q) sind Kaliumsalze, wie Kaliumnitrat, Nelkenöl und Eugenol.

- 5 Als Haftverbundvermittler r), bspw. zur Ausbildung eines Haftverbundes zwischen dem Abformmaterial und einem Abformlöffel aus Edelstahl und/oder Kunststoff, eignen sich insbesondere Alkoxysilane, Epoxysilane, Aminosilane und Methacrylsilane.

- 10 Beispiele für geeignete Farbstoffe s) sind Farbstoffpigmente in Form von Al-, Ca-, Ba-Oxiden/verlackter Farbstoff, welche wie die zuvor beschriebenen Hilfsstoffe, sofern nicht anders angegeben, bei Formulierung als Zweikomponentensystem in Abhängigkeit von deren chemischen Natur der Komponente A und/oder der Komponente B zugesetzt sein können.

- 15 Des weiteren können den erfindungsgemäßen Dentalmaterial bei Formulierung als Zweikomponentensystem in der Komponente A und/oder der Komponente B Farbstoffindikatoren t) zugesetzt sein, welche ihre Farbe in Abhängigkeit von dem pH-Wert, bspw. aufgrund von pH-Wert-Änderungen beim Vermischen der
20 Komponenten A und B, oder beim Kontakt mit Wasser ändern.

- Als Stabilisatoren und/oder Antioxidantien u) können den erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Dentalmaterialien insbesondere aus der aus polymerem Trimethyl-dihydrochinolin, Diphenylderivaten, Phenothiazin, Phenyl- α -naphthylamin, 4, 4'-Methylen-bis-2,6-di-tert.-butylphenol, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol (BHA) und Methoxyphenol (Hydroxyanisol) bestehenden Gruppe ausgewählte Verbindungen eingesetzt werden. Beispiele für derartige Verbindungen sind die von der Firma Ciba-Geigy kommerziell erhältlichen Produkte Irganox 1010, 1076, 1035, MD 1024, Irgafos 168, 38, Irgacor 252

LD/252FC, 1405, 1930, 153, Tinuvin 328, P, 384, 900, 928, 327, 1130, 400, 292, 144, 123, 622 sowie Chimassorb 119.

5 Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Zweikomponenten-Dentalmaterial in geeigneten Primärverpackungen, wie Tuben, Dosen, und besonders bevorzugt in Kartuschen und Schlauchbeuteln, wie sie bspw. in der EP 0 723 807 A2, EP-A-0 541 972, PCT/EP/980193, EP-A-0 492 412, EP-A-0 492 413 und EP 0 956 908 A1, welche hiermit als Referenz eingeführt und somit als Teil der Offenbarung gelten, beschrieben sind, gelagert und auf die spätere Verwendung zugeschnitten proportioniert ist.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen, welche durch Vermischen der Komponenten A und B des zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Dentalmaterials erhältlich sind. Vorzugsweise wird die Basiskomponente A mit der Katalysatorkomponente B in einem Verhältnis von 1:1 bis 20:1, besonders bevorzugt von 1:1 bis 10:1 und ganz besonders bevorzugt von 1:1, 2:1, 4:1 oder 5:1, vermischt.

15

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von den Erfindungsgedanken demonstrierenden, diesen aber nicht einschränkenden Beispielen erläutert.

20

Beispiele 1 bis 12 (erfindungsgemäß)

(Herstellung verschiedener Katalysatorkomponenten B mit Katalysatorsalzen gebildet aus 2-Ethylhexansäure und verschiedenen starken Basen gemäß der dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung)

25

Herstellung verschiedener Katalysatorkomponenten B

Verschiedene Katalysatorsalze gebildet aus den in der Tabelle 1 angegebenen Mengen starker Basen und 2-Ethylhexansäure wurden in 5,0 Teilen entminerali-

30

siertem Wasser (Ampuwa, pH 5,8) gelöst. Anschließend wurden die einzelnen Salzlösungen in einem Vakuummischbecher mit 36 Teilen Polypropylen glykol mit einer Molmasse von 4.000 g/mol, 51 Teilen Aluminiumhydroxid mit einer mittleren Korngröße von 13 µm und einer BET-Oberfläche von kleiner 1 m²/g und 5 Teilen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 130 m²/g für 5 Minuten gemischt. Danach wurde weitere 30 Minuten unter Vakuum homogen gemischt.

Es wurden mittelfließende Materialien (ISO 4823) erhalten, die verschiedene Katalysatorkomponenten B des erfindungsgemäßen Abformmaterials auf Basis von Alkoxysilylpolyethern darstellen. Die Materialien wurden in Schlauchbeutel (Verbundfolie PE/Al/PE) abgefüllt und aufbewahrt.

Herstellung einer Basiskomponente A

In einem Vakuummischer wurden unter trockener Argon-Schutzgasatmosphäre 39 Teile eines Polypropylen glykols, das endständig über Urethangruppen und Methylenspacer mit Dimethoxymethylsilylgruppen funktionalisiert war, wobei das funktionalisierte Polypropylen glykol eine Viskosität bei 20°C von 10.000 mPa·s aufwies, mit 51 Teilen eines getrockneten mit Trimethylsilylgruppen oberflächenmodifizierten Cristobalitfüllstoffs mit einer mittleren Korngröße von 7 µm, 7 Teilen einer getrockneten, hochdispersen, pyrogen hergestellten, hydrophobierten Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 170 m²/g, 0,4 Teilen Vinyltrimethoxysilan, 0,4 Teilen N-Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbamit und 2 Teilen Silicontensid für 5 Minuten gemischt. Danach wurde weitere 30 Minuten unter Vakuum homogen gemischt.

Es wurden mittelfließende Materialien (ISO 4823) erhalten, welche die Basiskomponente A des erfindungsgemäßen Abformmaterials auf Basis von Alkoxysilylpolyethern darstellen. Die Materialien wurden in Schlauchbeutel (Verbundfolie PE/Al/PE) abgefüllt und aufbewahrt.

Mischung der Katalysatorkomponenten B und der Basiskomponente A

- 5 Jeweils 1 Teil der zuvor beschriebenen Katalysatorkomponenten B und 5 Teile der gemäß obiger Vorschrift hergestellten Basiskomponente A wurden mit Hilfe eines elektrischen Austraggeräts aus Schlauchbeuteln (Plug & Press System, Kettenbach GmbH & Co. KG) über einen dynamischen Mischer (Kettenbach GmbH & Co. KG) homogen gemischt.
- 10 Die Abbindezeiten der so hergestellten Dentalmaterialien auf Basis von Alkoxyisilylpolyethern sind in der Tabelle 1 sowie weitere anwendungstechnische Eigenschaften für das in Beispiel 9 erhaltene Dentalmaterial in den Tabellen 3, 4 und 5 zusammengefasst.
- 15 Die Beispiele 1 bis 12 zeigen, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend als Katalysator ein Salz gebildet aus einer starken Basen mit einem in Acetonitril gemessenen pK_{BH+} -Wert von mehr als 20 und 2-Ethylhexansäure überraschenderweise eine für kondensationsvernetzende Alkoxyisilylpolyether-Systeme hervorragende Aushärtekinetik aufweisen. Es lassen sich schnellabbindende Abformmaterialien mit praxisgerechten Verarbeitungszeiten herstellen. Der Fachmann erkennt, dass die Abbindezeit der einzelnen Beispiele durch Erhöhung bzw. Reduzierung der Menge an eingesetzten Katalysatorsalz einfach auf einen gewünschten Wert eingestellt werden kann.
- 20 Wie insbesondere aus der Tabelle 5 für die in Beispiel 9 erhaltene Masse hervorgeht erfüllen die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien alle Anforderungen für ein funktionsfähiges dentales Abformmaterial, vor allem im Hinblick auf Shore A-Härten, Rückstellung nach der Verformung, Konsistenzen der Einzelkomponenten und der Mischung, lineare Maßänderungen und Kontaktwinkel. Insbesondere wer-

den für die durch Kontaktwinkelmessung bestimmte Hydrophilie hervorragende Werte erhalten.

Vergleichsbeispiele 1 bis 7 (nicht erfindungsgemäß)

5

Verschiedene Salze gebildet aus den in der Tabelle 1 angegebenen Mengen schwacher Basen und 2-Ethylhexansäure wurden in 5,0 Teilen entmineralisiertem Wasser (Ampuwa, pH 5,8) gelöst und gleichermaßen wie in den Beispielen 1 bis 12 zu einer Katalysatorkomponente B verarbeitet.

10

Jeweils 1 Teil der zuvor beschriebenen Katalysatorkomponenten B und 5 Teile der Basiskomponente A gemäß Beispiel 1 wurden mit Hilfe eines elektrischen Austraggeräts aus Schlauchbeuteln (Plug & Press System, Kettenbach GmbH & Co. KG) über einen dynamischen Mischer (Kettenbach GmbH & Co. KG) homogen gemischt.

15

Die Abbindezeiten der so hergestellten Materialien auf Basis von Alkoxysilylpolyethern sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

20

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich weisen die in den Vergleichsbeispielen 1 bis 7 hergestellten Materialien, in denen als Katalysator jeweils ein aus 2-Ethylhexansäure und einer Base mit einem in Acetonitril gemessenen pK_{BH^+} -Wert von weniger als 20 gebildetes Salz als Katalysator verwendet wurde, im Unterschied zu den erfindungsgemäßen Formulierungen inakzeptable Abbindezeiten von mehr als 60 Minuten auf bzw. reagieren nicht.

25

30

Beispiele 13 bis 40 (erfindungsgemäß)

(Herstellung verschiedener Katalysatorkomponenten B mit erfindungsgemäßen Katalysatorsalzen gebildet aus verschiedenen starken Basen und verschiedenen Säuren)

5

Herstellung verschiedener Katalysatorkomponenten B

Verschiedene Katalysatorsalze gebildet aus den in der Tabelle 2 angegebenen Mengen starker Basen und gesättigter und ungesättigter (cyclo)aliphatischer Carbonsäuren wurden in 5,0 Teilen entmineralisiertem Wasser (Ampuwa, pH 10 5,8) gelöst. Anschließend wurden die einzelnen Salzlösungen in einem Vakuummischbecher mit 36 Teilen Polypropylenglycol mit einer Molmasse von 4.000 g/mol, 51 Teilen Aluminiumhydroxid mit einer mittleren Korngröße von 13 µm und einer BET-Oberfläche von kleiner 1 m²/g und 5 Teilen Kieselsäure 15 mit einer BET-Oberfläche von 130 m²/g für 5 Minuten gemischt. Danach wurde weitere 30 Minuten unter Vakuum homogen gemischt.

Es wurden mittelfließende Materialien (ISO 4823) erhalten, die verschiedene Katalysatorkomponenten B des erfindungsgemäßen Abformmaterials auf Basis von 20 Alkoxysilylpolyethern darstellen. Die Materialien wurden in Schlauchbeutel (Verbundfolie PE/Al/PE) abgefüllt und aufbewahrt.

Mischung der Katalysatorkomponenten B aus und der Basiskomponente A aus Beispiel 1

25

Jeweils 1 Teil der zuvor beschriebenen Katalysatorkomponenten B und 5 Teile der gemäß Beispiel 1 hergestellten Basiskomponente A wurden mit Hilfe eines elektrischen Austraggeräts aus Schlauchbeuteln (Plug & Press System, Kettenbach GmbH & Co. KG) über einen dynamischen Mischer (Kettenbach GmbH & 30 Co. KG) homogen gemischt.

Die Abbindezeiten der so hergestellten Dentalmaterialien auf Basis von Alkoxy-lylpolyethern sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

- 5 Die Beispiele 13 bis 40 zeigen, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend als Katalysator ein aus einem Kation von Basen mit einem in Acetonitril gemessenen pK_{BH^+} -Wert von mehr als 20 und einem Anion gebildet durch Deprotonierung einer gesättigten Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen Alkylkette von wenigstens 2 Kohlenstoffatomen
10 oder einer unverzweigten Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen Alkylkette von wenigstens 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt einer verzweigten Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 3 Kohlenstoffatomen oder einer unverzweigten Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 5 Kohlenstoffatomen zusammengesetztes Salz als Katalysator überraschenderweise eine für kondensationsvernetzende Systeme hervorragende Aushärtekinetik aufweisen. Es lassen sich schnellabbindende Abformmaterialien mit praxisgerechten Verarbeitungszeiten herstellen. Der Fachmann erkennt, dass die Abbindezeit der einzelnen Beispiele durch Erhöhung bzw.
15 Reduzierung der Menge an eingesetztem Katalysatorsalz einfach auf einen gewünschten Wert eingestellt werden kann.
20

Vergleichsbeispiele 8 bis 19 (nicht erfindungsgemäß)

- 25 Verschiedene Katalysatorsalze gebildet aus den in der Tabelle 2 angegebenen Mengen starker Basen und verschiedenen Carbonsäureanionen wurden in 5,0 Teilen entmineralisiertem Wasser (Ampuwa, pH 5,8) gelöst und gleichermaßen wie in den Beispielen 13 bis 40 zu einer Katalysatorkomponente B verarbeitet.

- 5 Jeweils 1 Teil der zuvor beschriebenen Katalysatorkomponenten B und 5 Teile der Basiskomponente A gemäß Beispiel 1 wurden mit Hilfe eines elektrischen Austraggeräts aus Schlauchbeuteln (Plug & Press System, Kettenbach GmbH & Co. KG) über einen dynamischen Mischer (Kettenbach GmbH & Co. KG) homogen gemischt.

Die Abbindezeiten der so hergestellten Materialien auf Basis von Alkoxysilylpolyethern sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

- 10 Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich weisen die in den Vergleichsbeispielen 8 bis 19 hergestellten Materialien, in denen als Katalysator jeweils ein aus nicht erfindungsgemäßen Säureanion gebildetes Salz eingesetzt wurde, im Unterschied zu den erfindungsgemäßen Formulierungen inakzeptable Abbindezeiten von mehr als 30 Minuten auf bzw. reagieren nicht.

15

Vergleichsbeispiel 20 (nicht erfindungsgemäß)

(Säurekatalysiertes kondensationsvernetzendes Dentalmaterial auf Basis von Alkoxysilylpolyethern gemäß den Beispielen 3 und 5 der EP 1 226 808 A2)

- 20 Ein säurekatalysiertes Dentalmaterial nach dem Stand der Technik auf Basis von Alkoxysilylpolyethern bestehend aus einer sauren Katalysatorkomponente B und einer Basiskomponente A wird gemäß Beispielen 3 und 5 der EP 1 226 808 A2 hergestellt und gemischt.

- 25 Die Verarbeitungszeit, Abbindezeit und die Abbindezeit nach einem Thermostress-test von einer Woche bei 60°C der gemäß Vergleichsbeispiel 20 hergestellten Zusammensetzung im Vergleich zu dem in Beispiel 9 erhaltenen erfindungsgemäßen Dentalmaterial auf Basis von Alkoxysilylpolyethern ist in der Tabelle 3 wiedergegeben.

30

Im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Dentalmaterialien auf Basis von Alkoxy-
silylpolyethern zeigt das säurekatalysierte System aus EP 1 226 808 A2 (Beispiele
3 und 5) nach Lagerung im Thermosresstest (eine Woche 60 °C) keine Aushär-
tung mehr. Dies zeigt, dass die Katalysatorkomponente aus Beispiel 3 der EP 122
5 6088 A2 instabil ist. Dies führt zu einer Verlängerung der Abbindezeit. Eine unab-
hängig von der Lagerzeit gleich bleibende Abbindezeit ist allerdings eine der wich-
tigsten Anforderungen an ein dentales Abformmaterial.

Beispiele 9a bis 9e (erfindungsgemäß)

10

Der in Beispiel 9 hergestellten Katalysatorkomponente B wurden verschiedene
adstringierende bzw. antibakterielle Zusätze in den in der Tabelle 4 wiederge-
gebenen Mengen zugegeben und wie in Beispiel 9 beschrieben in Schlauchbeu-
tel (Verbundfolie PE/Al/PE) abgefüllt und aufbewahrt. Jeweils 1 Teil dieser Kata-
15 lysatorkomponenten wurde mit 5 Teilen der gemäß Beispiel 9 hergestellten Ba-
siskomponente A mit Hilfe eines elektrischen Austraggeräts aus Schlauchbeu-
teln (Plug & Press System, Kettenbach GmbH & Co. KG) über einen dynami-
schen Mischer (Kettenbach GmbH & Co. KG) homogen gemischt.

20

Die Abbindezeiten und Abbindezeit nach einem Thermosresstest von einer Wo-
che bei 60°C der so hergestellten Dentalmaterialien sind in der Tabelle 4 sowie
weitere anwendungstechnische Eigenschaften für das in Beispiel 9c erhaltene
Dentalmaterial in Tabelle 5 zusammengefasst.

25

Wie aus der Tabelle 4 hervorgeht hat der Zusatz an adstringierenden bzw. anti-
bakteriellen Zusätze keinen bzw. lediglich einen vernachlässigbar geringen Ein-
fluss auf die Abbindezeit und die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Zusam-
mensetzungen. Wie zudem aus der Tabelle 5 ersichtlich erfüllen die erfindungs-
gemäßen Dentalmaterialien trotz Zusatz von adstringierenden bzw. antibakteriel-
30 len alle Anforderungen an Dentalmaterialien.

Beispiel 41

(Herstellung einer Katalysatorkomponente B mit einem Katalysatorsalz gebildet aus einem Kronenether-Alkalimetall-Komplex-Kation und dem 2-Ethylhexansäure-Anion gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung)

1,37 Teile 2-Ethylhexansäure wurden in 5 Teilen entmineralisiertem Wasser (Ampuwa, pH 5,8) gelöst, mit 0,53 Teilen Kaliumhydroxid neutralisiert, mit 2,51 Teilen einen Kronenethers von Typ 18-Crown-6 versetzt und intensiv gemischt, bis sich der Kronenether vollständig gelöst hat. Die Salzlösung wurde in einem Vakuummischer mit 36 Teilen Polypropylenglycol mit einer Molmasse von 4000 g/mol, 51 Teilen Aluminiumhydroxid mit einer mittleren Korngröße von 13 µm und einer BET-Oberfläche von kleiner 1 m²/g und 5 Teilen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 130 m²/g für 5 Minuten gemischt. Danach wurde weitere 30 Minuten unter Vakuum homogen gemischt.

Es wurde ein mittelfließendes Material (ISO 4823) erhalten, das die Katalysatorkomponente B des erfindungsgemäßen Dentalmaterials auf Basis von Alkoxysilypolyethern darstellt. Das Material wurde in einen Schlauchbeutel (Verbundfolie PE/Alu/PE) abgefüllt und aufbewahrt.

Mischung der Katalysatorkomponente B aus Beispiel 41 und der Basiskomponente A aus Beispiel 1

Ein Teil der zuvor beschriebenen Katalysatorkomponente B und 5 Teile der gemäß Beispiel 1 hergestellten Basiskomponente A wurden mit Hilfe eines elektrischen Austraggerätes aus Schlauchbeuteln (Plug & Press System, Kettenbach GmbH & Co. KG) über einen dynamischen Mischer (Kettenbach GmbH & Co. KG) homogen gemischt.

Die in der Tabelle 6 zusammengefasste Abbindezeit des so hergestellten Dentalmaterials auf Basis von Alkoxysilylpolyethern mit einem Katalysatorsalz aus Kronenether-Kalium-Komplex-Kation mit 2-Ethylhexansäure-Anion weist überraschenderweise eine für kondensationsvernetzende Alkoxysilylpolyether-Systeme
5 hervorragende Aushärtekinetik auf. Es lassen sich schnellabbindende Abformmaterialien mit praxisgerechten Verarbeitungszeiten herstellen.

Der pH-Wert des o. g. erfindungsgemäßen Katalysatorsalzes liegt mit ca. pH 7 im neutralen Bereich, so dass hier eine hervorragende Schleimhautverträglichkeit im
10 Patientenmund gegeben ist.

KEIL & SCHAAFHAUSEN
PATENTANWÄLTE

Beispiel 7	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en	2-Ethylhexansäure	1,18 [8,05]	1,37 [6,93]		23,89 ²⁾	6'00"
Beispiel 8	1,1,3,3-Tetramethylguanidin	2-Ethylhexansäure	1,09 [8,68]	1,37 [6,93]		23,3 ²⁾	6'30"
Beispiel 9	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	2-Ethylhexansäure	1,45 [8,57]	1,37 [6,93]	12 ⁴⁾	24,33 ²⁾	7'00"
Beispiel 10	7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en	2-Ethylhexansäure	1,46 [6,53]	1,37 [6,93]		25,44 ²⁾	7'30"
Beispiel 11	2-tert-Butyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin	2-Ethylhexansäure	1,63 [5,84]	1,37 [6,93]	14 ⁷⁾	> 20	9'30"
Beispiel 12	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en	2-Ethylhexansäure	1,32 [7,18]	1,37 [6,93]		25,98 ²⁾	10'00"
Vergleichsbeispiel 1	2-Methylimidazol	2-Ethylhexansäure	0,78 [12,18]	1,37 [6,93]	7,80 ¹⁰⁾	< 20	> 60 min
Vergleichsbeispiel 2	4-Methylimidazol	2-Ethylhexansäure	0,78 [12,18]	1,37 [6,93]	7,45 ¹⁰⁾	< 20	> 6
Vergleichsbeispiel 3	N-Methylimidazol	2-Ethylhexansäure	0,78 [12,18]	1,37 [6,93]	6,95 ⁹⁾	< 20	> 6
Vergleichsbeispiel 4	Triethanolamin	2-Ethylhexansäure	1,42 [6,70]	1,37 [6,93]	7,77 ⁹⁾	< 20	keine I

KEIL & SCHAAFFHAUSEN
- 54 -
PATENTANWÄLTE

Vergleichsbeispiel 5	1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin	2-Ethylhexansäure	1,48 [6,44]	1,37 [6,93]	11,25 ⁶⁾	18,62 ²⁾	keine Reaktion
Vergleichsbeispiel 6	Tributylamin	2-Ethylhexansäure	1,76 [5,39]	1,37 [6,93]		18,09 ²⁾	keine Reaktion, Phasentrennung unlöslich
Vergleichsbeispiel 7	Triphenylphosphin	2-Ethylhexansäure	2,49 [3,81]	1,37 [6,93]	2,73 ⁸⁾	< 20	keine Reaktion, Phasentrennung unlöslich

²⁾ Quelle: ChemFiles: Strong and Hindered Bases in Organic Synthesis, Vol.3, No. 1, Fluka
³⁾ Topics in Current Chemistry, Vol. 223, John G. Verhade "P(RNCH₂CH₂)₃N: Very Strong Non-Ionic Bases Useful in Organic Synthesis"

⁴⁾ <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtuallText/suppm2.htm>

⁵⁾ Quelle: <http://www.zirchrom.com/organic.htm>, "Dissociation constants of organic acids and bases"

⁶⁾ Quelle: H.Z. Sommer, H.I. Lipp, L.L. Jackson, J. Org. Chem., Vol. 36, No 6 (1971) 824

⁷⁾ 50 %ig in Ethanol, Quelle: DHR Barton, J.D. Elliot, SD Gero, J.Chem.Soc.Perkin Trans. I 1982, 2085

⁸⁾ 50 %ig in Ethanol, Quelle: W.A. Henderson, C.A. Struelli, J.Am.Chem.Soc 1960, 82, 5791

⁹⁾ Quelle: H.K. Hall, J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 5441

¹⁰⁾ Quelle: M Schmidt am Busch, E.W. Knapp ChemPhysChem 2004, 5, 1513-1522

KEIL & SCHAFFHAUSEN
- 55 -
PATENTANWÄLTE

Tabelle 2
Zusammensetzung und Abbindezeit der Massen gemäß den Beispielen 13 bis 40 und den Vergleichsbeispielen 8 bis 19

erfindungsgemäße Beispiele/ Vergleichsbeispiele ¹⁾	starke Base	schwache Säure	Base (%) [mmol/g]	Säure (%) [mmol/g]	pK _{ges} -Wert Base (MeCN)	Anzahl der C-Atome der längsten C-Kette*	Anzahl der Substitu- enten in der längsten C-Kette der Säure ²⁾	Abbindezeit
Beispiel 13	1,1,3,3-Tetramethyl- guanidin	2,2-Dimethylnonansäure	1,09 [8,68]	1,77 [5,37]	23,3 ³⁾	8	(α, α')** 2	4'00"
Beispiel 14	1,5-Diazabicyclo[4.3.0] non-5-en	2,2-Dimethylhexansäure	1,18 [8,05]	1,37 [6,93]	23,89 ³⁾	5	(α, α')** 2	4'45"
Beispiel 15	1,1,3,3- Tetramethylguanidin	2,2-Dimethylhexansäure	1,09 [8,68]	1,37 [6,93]	23,3 ³⁾	5	(α, α')** 2	5'00"
Beispiel 16	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	2,2-Dimethylnonansäure	1,45 [6,57]	1,77 [5,37]	24,33 ³⁾	8	(α, α')** 2	
Beispiel 17	1,5-Diazabicyclo[4.3.0] non-5-en	2,2-Dimethylnonansäure	1,09 [8,05]	1,77 [5,37]	23,89 ³⁾	8	(α, α')** 2	

KEIL & SCHARHAUSEN
- 56 -
PATENTANWÄLTE

Beispiel 18	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	2,2-Dimethylhexansäure	1,45 [6,57]	1,37 [6,93]	24,33 ^{a)}	5	(α,α')** 2	5'30"
Beispiel 19	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	1-Methyl-1-cyclohexan-carbonsäure	1,45 [6,57]	1,35 [7,03]	24,33 ^{a)}	6	(α,α')** 2	6'00"
Beispiel 20	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	2-Methylhexansäure	1,45 [6,57]	1,24 [7,68]	24,33 ^{a)}	5	(α')** 1	6'00"
Beispiel 21	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	2,2-Dimethylbuttersäure	1,45 [6,57]	1,10 [8,61]	24,33 ^{a)}	3	(α,α')** 2	6'30"
Beispiel 22	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	2,2-Dimethylvaleriansäure	1,45 [6,57]	1,24 [7,68]	24,33 ^{a)}	4	(α,α')** 2	6'30"
Beispiel 23	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	2-Ethylhexansäure	1,45 [6,57]	1,37 [6,93]	24,33 ^{a)}	5	(α')** 1	7'00"
Beispiel 24	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	2-Butyloctansäure	1,45 [6,57]	1,90 [4,99]	24,33 ^{a)}	7	(α')** 1	7'00"
Beispiel 25	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	2-Ethylbuttersäure	1,45 [6,57]	1,10 [8,61]	24,33 ^{a)}	3	(α')** 1	
Beispiel 26	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	2-Hexyldecansäure	1,45 [6,57]	2,44 [3,90]	24,33 ^{a)}	9	(α')** 1	
Beispiel 27	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	2-Methylbuttersäure	1,45 [6,57]	0,97 [9,79]	24,33 ^{a)}	3	(α')** 1	
Beispiel 28	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	Pivalinsäure	1,45 [6,57]	0,97 [9,79]	24,33 ^{a)}	2	(α,α')** 2	

KEIL & SCHAARHAUSEN - 57 -

PATENTANWÄLTE

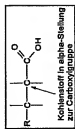
Beispiel 29	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Decansäure	1,45 [6,57]	1,64 [5,80]	24,33 ³⁾	9	0	8'00"
Beispiel 30	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	4-Methylhexansäure	1,45 [6,57]	1,24 [7,68]	24,33 ³⁾	5	(γ) ^{**} 1	8'00"
Beispiel 31	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Octansäure	1,45 [6,57]	1,37 [6,93]	24,33 ³⁾	7	0	8'00"
Beispiel 32	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Hexansäure	1,45 [6,57]	1,10 [8,61]	24,33 ³⁾	5	0	8'00"
Beispiel 33	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Bicyclo[2.2.1]-5-heptan-2- carbonsäure	1,45 [6,57]	1,33 [6,57]	24,33 ³⁾	6	2	8'00"
Beispiel 34	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Myristinsäure	1,45 [6,57]	2,17 [4,38]	24,33 ³⁾	13	0	8'00"
Beispiel 35	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	2-Propylpentansäure	1,45 [6,57]	1,37 [6,93]	24,33 ³⁾	4	(α) ^{**} 1	8'30"
Beispiel 36	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Onanthsäure	1,45 [6,57]	1,24 [7,69]	24,33 ³⁾	6	0	9'00"
Beispiel 37	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Cyclohexancarbonsäure	1,45 [6,57]	1,22 [7,80]	24,33 ³⁾	6	(α,σ) ^{**} 2	
Beispiel 38	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Isobuttersäure	1,45 [6,57]	0,84 [11,35]	24,33 ³⁾	3	(β) ^{**} 1	
Beispiel 39	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Ölsäure	1,45 [6,57]	2,68 [3,54]	24,33 ³⁾	15	0	
Beispiel 40	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Stearinsäure (Octadecansäure)	1,45 [6,57]	2,70 [3,52]	24,33 ³⁾	17	0	

KEIL & SCHAARHAUSEN
- 58 -
PATENTANWÄLTE

Vergleichsbeispiel 8	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Salzsäure	1,45 [6,57]	0,35 [27,43]	24,33 ³⁾	- - *	> 30 min
Vergleichsbeispiel 9	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Benzoesäure	1,45 [6,57]	1,16 [8,19]	24,33 ³⁾	6 1	>30 min
Vergleichsbeispiel 10	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Essigsäure	1,45 [6,57]	0,57 [16,65]	24,33 ³⁾	1 0	>30 min
Vergleichsbeispiel 11	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Acrylsäure	1,45 [6,57]	0,68 [13,88]	24,33 ³⁾	2 0	>30 min
Vergleichsbeispiel 12	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Amiensäure	1,45 [6,57]	0,44 [21,72]	24,33 ³⁾	0 -	>60 min
Vergleichsbeispiel 13	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Salicylsäure	1,45 [6,57]	1,31 [7,24]	24,33 ³⁾	6 1	keine Reaktion
Vergleichsbeispiel 14	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Acetylsalicylsäure	1,45 [6,57]	1,71 [5,55]	24,33 ³⁾	6 1	keine Reaktion
Vergleichsbeispiel 15	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Ascorbinsäure	1,45 [6,57]	1,67 [5,68]	24,33 ³⁾	- -	keine I
Vergleichsbeispiel 16	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Schwefelsäure	1,45 [6,57]	0,93 [10,20]	24,33 ³⁾	- -	keine I
Vergleichsbeispiel 17	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	Phosphorsäure	1,45 [6,57]	0,93 [10,21]	24,33 ³⁾	- -	keine I

KEIL & SCHAARHAUSEN – 59 –
PATENTANWÄLTE

Vergleichsbeispiel 18	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	p-Phthalsäure	1,45 [6,57]	1,58 [6,02]	24,33 ³⁾	6	1	keine Reaktion
Vergleichsbeispiel 19	1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en	p-Toluolsulfonsäure	1,45 [6,57]	1,81 [5,26]	24,33 ³⁾	-	-	keine Reaktion



3) Quelle: Sigma-Aldrich, ChemFies Vol.3, No. 1

* ohne Carboxylgruppe

** in Stellung zur Carboxylgruppe

Tabelle 3

Verarbeitungs-, Abbindezeiten und Stabilitäten von Dentalmaterialien auf Basis von Alkoxysilylpolyethern im Vergleich zu den Beispielen 3 und 5 der EP 1226808 A2

5

Abformmaterial	Verarbeitungszeit ¹⁾	Abbindezeit ²⁾	Stabilität: Abbindezeit nach einer Woche 60°C ³⁾
Beispiel 9	2,00 min	7,00 min	7,00 min
Vergleichsbeispiel 20 Beispiel 3 und 5 EP 122 6808 A2	0,50 min	5,00	> 15,00 min

¹⁾ gemäß ISO 4823 (Ausgabe 1992)

²⁾ bestimmt über Rückstellung nach der Verformung nach ISO 4823 (Ausgabe 1992)

³⁾ Einlagerung in verschlossenen Schlauchbeuteln aus PE/Al/PE-Verbundfolie, Messung siehe unter ²⁾

10

Tabelle 4

Erfindungsgemäße Beispiele für adstringierende bzw. antibakterielle Zusätze gemäß Beispiel 9

Beispiel	adstringierender bzw. antibakterieller Zusatz	Menge Zusatz (Teile)	Abbindezeit [min]	Stabilität Abbindezeit nach 1 Woche 60°C [min]
9a	kein	0,0	7,00	7,00
9b	Triclosan	0,6	7,00	7,00
9c	Epinephrin	0,6	7,00	7,00
9d	Chlorhexidine	0,6	7,50	7,50
9e	Hexetidine	0,6	7,25	7,75

Tabelle 5

Anwendungstechnische Eigenschaften der Zusammensetzungen gemäß den Beispielen 9 und 9c

	Beispiel 9	Beispiel 9c Zusatz von Epinephrin
Konsistenz ¹⁾ Katalysator-komponente B	39 mm	38 mm
Konsistenz ¹⁾ Basiskomponente A	35 mm	35 mm
Konsistenz der Mischung ²⁾	36 mm	36 mm
Lineare Maßänderung ³⁾	- 0,45 %	- 0,45 %
Shore A-Härte sofort nach Abbindeende ⁴⁾	56	54
Shore A-Härte sofort nach 15 Stunden Lagerung ⁴⁾	63	63
Kontaktwinkel ⁵⁾	40	40
Rückstellung nach der Verformung ⁶⁾	98,9 %	98,6 %

5

¹⁾ in Anlehnung an ISO 4823, Konsistenz der Mischung, Belastungsgewicht 500 g, Belastungsdauer 15 s

²⁾ gemäß ISO 4823, Konsistenz der Mischung, Belastungsgewicht 1500 g, Belastungsdauer 5 s

³⁾ gemäß ISO 4823

⁴⁾ gemäß DIN 53505 mit digitalem Shore-Härteprüfgerät Fa. Zwick

⁵⁾ gemessen nach der Methode des liegenden Tropfens, Kontaktwinkelmeßsystem Fa. Krüss G40, initialer Kontaktwinkel (Prüfkörperalter: Aufbringen des Tropfens 45 Sek. nach Mischbeginn), Messzeitpunkt: 30 Sek. nach Aufbringen des Tropfens, Verwendung von entmineralisiertem Wasser.

⁶⁾ gemäß ISO 4823

10

15

- 63 -

Tabelle 6
Abbindezeit der Zusammensetzung gemäß Beispiel 41

Beispiel	Kronenether- Alkalimetall- Komplex-Kation	Anion der schwache Säure	(%) Kronenether- Komplex [mmol/g]	(%) Anion der schwachen Säure [mmol/g]	Abbindezeit
Beispiel 41	18-Crown-6-Kalium- Komplex-Kation	2-Ethylhexansäure- Anion	2,88 [3,30]	1,37 [6,93]	7'00"

Patentansprüche:

1. Kondensationsvernetzendes Dentalmaterial, insbesondere Dentalab-
5 formmaterial, enthaltend:
- a) wenigstens einen alkoxyisilylfunktionellen Polyether und
 - b) wenigstens einen Katalysator,
- 10 **dadurch gekennzeichnet**, dass der wenigstens eine Katalysator b) ein Salz ist, welches gebildet ist aus wenigstens einem aus der aus
- Komplexen von Alkalimetall- oder Ammonium-Kationen mit Krone-
nethern und/oder Kryptanden,
 - 15 - Tetraalkyl-, Tetraaryl-, Trialkylaryl-, Dialkyldiaryl-, Monoalkyltriaryl-
ammonium-Kationen, Tetraalkyl-, Tetraaryl-, Trialkylaryl-, Dialkyldiaryl-,
Monoalkyltriarylphosphonium-Kationen, Tetraalkyl-, Tetraaryl-, Trialky-
laryl-, Dialkyldiaryl-, Monoalkyltriarylarsonium-Kationen, Tetraalkyl-,
Tetraaryl-, Trialkylaryl-, Dialkyldiaryl-, Monoalkyltriarylstibonium-
20 Kationen,
 - durch Protonierung einer Base mit einem in Acetonitril gemessenen
 pK_{BH^+} -Wert von mindestens 20 gebildeten Kationen
- 25 und Kombinationen hiervon bestehenden Gruppe ausgewählten Kation und we-
nigstens einem Anion einer gesättigten und/oder ungesättigten (cyclo)aliphatis-
chen Carbonsäure, wobei die Carbonsäure eine verzweigte Carbonsäure mit
einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von
wenigstens 2 Kohlenstoffatomen oder eine unverzweigte Carbonsäure mit einer
Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenig-
30 tens 4 Kohlenstoffatomen ist.

2. Kondensationsvernetzendes Zweikomponenten-Dentalmaterial, insbesondere Dentalabformmaterial, mit einer Komponente A enthaltend

a) wenigstens einen alkoxysilylfunktionellen Polyether

und einer Komponente B enthaltend

b) wenigstens einen Katalysator und

c) Wasser,

wobei der wenigstens eine Katalysator b) ein Salz ist, welches gebildet ist aus wenigstens einem aus der aus

- Komplexen von Alkalimetall- oder Ammonium-Kationen mit Kronenethern und/oder Kryptanden,
- Tetraalkyl-, Tetraaryl-, Trialkylaryl-, Dialkyldiaryl-, Monoalkyltriarylammmonium-Kationen, Tetraalkyl-, Tetraaryl-, Trialkylaryl-, Dialkyldiaryl-, Monoalkyltriarylphosphonium-Kationen, Tetraalkyl-, Tetraaryl-, Trialkylaryl-, Dialkyldiaryl-, Monoalkyltriarylarsonium-Kationen, Tetraalkyl-, Tetraaryl-, Trialkylaryl-, Dialkyldiaryl-, Monoalkyltriarylstibonium-Kationen,
- durch Protonierung einer Base mit einem in Acetonitril gemessenen pK_{BH^+} -Wert von mindestens 20 gebildeten Kationen

und Kombinationen hiervon bestehenden Gruppe ausgewählten Kation und wenigstens einem Anion einer gesättigten und/oder ungesättigten (cyclo)aliphatischen Carbonsäure, wobei die Carbonsäure eine verzweigte Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 2 Kohlenstoffatomen oder eine unverzweigte Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 4 Kohlenstoffatomen ist.

3. Kondensationsvernetzendes Dentalmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieses wenigstens einen verstärkenden Füllstoff d₁) mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g und/oder wenigstens einen nicht verstärkenden Füllstoff d₂) mit einer BET-Oberfläche von weniger als 50 m²/g enthält.
4. Kondensationsvernetzendes Zweikomponenten-Dentalmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieses in der Komponente A und/oder in der Komponente B wenigstens einen verstärkenden Füllstoff d₁) mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g und/oder wenigstens einen nicht verstärkenden Füllstoff d₂) mit einer BET-Oberfläche von weniger als 50 m²/g enthält.
5. Dentalmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kation des Katalysatorsalzes b) ein Komplex aus einem oder mehreren Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und/oder Ammonium-Ionen und einem oder mehreren aus der aus ein 15-Crown-5, 18-Crown-6, Dibenzo-18-crown-6, Dibenzo-21-crown-7, Dibenzo-24-crown-8, Dibenzo-30-crown-10, 1,4,10-Trioxa-7,13-diazacyclopentadecan, 4,7,13,18-Tetraoxa-1,10-diazabicyclo[8.5.5]eicosan, 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan, 3,6,9,14-Tetrathiabicyclo[9.2.1]tetradeca-11,13-dien, 1,4,7,10-Tetrathiacyclododecan, 1,5,9,13-Tetrathiacyclohexadecan-3,11-diol, 1,5,9-Triazacyclododecan, 1,4,7-Triazacyclononan, 1,4,7,10,13,16-Hexamethyl-1,4,7,10,13,16-hexaazacyclooctadecan, 1,4,10-Trioxa-7,13-diazacyclopentadecan, 4,7,13,18-Tetraoxa-1,10-diazabicyclo[8.5.5]eicosan, 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan, Dibenzo-21-crown-7, Dibenzo-24-crown-8, Dibenzo-30-crown-10, 18-Crown-6, 15-Crown-5, 3,6,9,14-Tetrathiabicyclo[9.2.1]tetradeca-11,13-dien, 1,4,7,10-Tetrathiacyclododecan, 1,5,9,13-Tetrathiacyclohexadecan-3,11-diol, 1,5,9-Triazacyclododecan und

1,4,7-Triazacyclononan bestehenden Gruppe ausgewählten Kronenether und/oder Kryptanden ist.

6. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kation des Katalysatorsalzes b) ein aus der aus Tetramethylammonium-, Tetraethylammonium-, Tetrapropylammonium-, Tetrabutylammonium-, Tetrapentylammonium-, Tetrahexylammonium-, Tetraheptylammonium-, Tetraoctylammonium-, Tetranonylammonium-, Tetradecylammonium-, Tetramethylphosphonium-, Tetraethylphosphonium-, Tetrapropylphosphonium-, Tetrabutylphosphonium-, Tetrapentylphosphonium-, Tetrahexylphosphonium-, Tetraheptylphosphonium-, Tetraoctylphosphonium-, Tetranonylphosphonium-, Tetradecylphosphonium-, Tetramethylarsonium-, Tetraethylarsonium-, Tetrapropylarsonium-, Tetrabutylarsonium-, Tetrapentylarsonium-, Tetrahexylarsonium-, Tetraheptylarsonium-, Tetraoctylarsonium-, Tetranonylarsonium-, Tetradecylarsonium-, Tetramethylstibonium-, Tetraethylstibonium-, Tetrapropylstibonium-, Tetrabutylstibonium-, Tetrapentylstibonium-, Tetrahexylstibonium-, Tetraheptylstibonium-, Tetraoctylstibonium-, Tetranonylstibonium-, Tetradecylstibonium-, Lauryltrimethylammonium-, Myristyltrimethylammonium-, Cetyltrimethylammonium-, Stearyltrimethylammonium-, Lauralkonium-, Myristalkonium-, Cetalkonium-, Stearalkonium-, Cetylthyldimethylammonium-, Benzyltriethylammonium-, Benzalkonium-Kationen und Kombinationen hiervon bestehenden Gruppe ausgewähltes Ion ist.

7. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kation des Katalysatorsalzes b) ein durch Protonierung einer Base mit einem in Acetonitril gemessenen pK_{aH^+} -Wert von mindestens 21, bevorzugt mindestens 22 und besonders bevorzugt mindestens 23 gebildetes Ion ist.

8. Dentalmaterial nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Katalysatorsalz b) aus einer Base gebildet ist, welche wenigstens eine Struktureinheit gemäß der allgemeinen Formel I

5



und/oder gemäß der allgemeinen Formel II

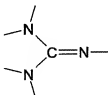
10



15

und/oder gemäß der allgemeinen Formel III

20



aufweist.

9. Dentalmaterial nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Kation des Katalysatorsalzes b) eine protonierte, aus der aus 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, tert-Butylimino-tris(dimethylamino)phosphoran, tert-Butyliminotri(pyrrolidino)phosphoran, tert-Octylimino-tris(dimethylamino)phosphoran, 2-tert-Butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyl-perhydro- 1,3,2-diazaphosphorin, 2-tert-Butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyl-perhydro- 1,3,2-diazaphosphorin auf Polystyrol, 1-tert-Butyl-2,2,4,4,4-pentakis(diethylamino)-2Δ5, 4Δ5-catenadi(phosphazen),

- 1-Ethyl-2,2,4,4,4-pentakis(diethylamino)-2 Δ 5, 4 Δ 5-catenadi(phosphazen),
 1-tert-Butyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino)-
 phosphoranylidenamino]-2 Δ ⁵,4 Δ ⁵-catenadi(phosphazen), 1-tert-Octyl-4,4,4-
 tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino)-phosphoranylidenamino]-
 2 Δ ⁵,4 Δ ⁵-catenadi(phosphazen), 2,8,9-Triisobutyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phospha-
 bicyclo[3.3.3]undecan, 2,8,9-Triisopropyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phospha-
 bicyclo[3.3.3]undecan, 2,8,9-Trimethyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phospha-
 bicyclo[3.3.3]undecan, 1,8-Bis(tetramethylguanidino)naphthalen, 2-tert-Butyl-
 1,1,3,3-tetramethylguanidin, 1,5,7-Triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en, 7-Methyl-1,5,7-
 triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en und 3,3,6,9,9-
 Pentamethyl-2,10-diazabicyclo-(4.4.0)dec-1-en bestehenden Gruppe ausge-
 wählte Base, bevorzugt eine protonierte, aus der aus tert-Butylimino-
 tri(pyrrolidino)phosphoran, 1-tert-Butyl-2,2,4,4,4-pentakis(diethylamino)-2 Δ 5,
 4 Δ 5-catenadi(phosphazen), 1-tert-Butyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-
 bis[tris(dimethylamino)-phosphoranylidenamino]-2 Δ ⁵,4 Δ ⁵-catenadi(phosphazen),
 tert-Octylimino-tris(dimethylamino)phosphoran, 2,8,9-Tri-isopropyl-2,5,8,9-
 tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en,
 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 7-Methyl-1,5,7-
 triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en, 2-tert-Butyl-1,1,3,3-tetra-methylguanidin, 1,5,7-
 Triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en und/oder 1,8-Bis(tetramethylguanidino)naphthalen
 bestehenden Gruppe ausgewählte Base eingesetzt wird.

10. Dentalmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Anion des Katalysatorsalzes b) ein Anion einer verzweigten Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 3 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt wenigstens 4 und ganz besonders bevorzugt wenigstens 5 Kohlenstoffatomen oder einer unverzweigten Carbonsäure mit einer Länge der an der Carboxylgruppe vorgesehenen (Cyclo)Alkylkette von wenigstens 5 Kohlenstoffatomen

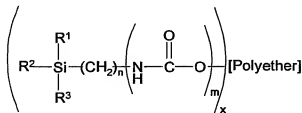
ist, wobei entsprechende Anionen von (cyclo)aliphatischen Monocarbonsäuren höchst bevorzugt sind.

11. Dentalmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Anion des Katalysatorsalzes b) eine deprotonierte gesättigte und/oder ungesättigte (cyclo)aliphatische Carbonsäure ist, deren (Cyclo)Alkylkette in γ -Stellung, besonders bevorzugt in β -Stellung und ganz besonders bevorzugt in α -Stellung zu der Carboxylgruppe wenigstens eine Verzweigung, vorzugsweise wenigstens zwei Verzweigungen aufweist.
12. Dentalmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Anion des Katalysatorsalzes b) ein aus der aus deprotonierten 2,2-Dialkylalkansäuren, 3,3-Dialkylalkansäuren, 4,4-Dialkylalkansäuren, 2,3-Dialkylalkansäuren, 2,4-Dialkylalkansäuren, 3,4-Dialkylalkansäuren, 2,2-Dialkylalkensäuren, 3,3-Dialkylalkensäuren, 4,4-Dialkylalkensäuren, 2,3-Dialkylalkensäuren, 2,4-Dialkylalkensäuren, 3,4-Dialkylalkensäuren, 2,2-Dialkylalkinsäuren, 3,3-Dialkylalkinsäuren, 4,4-Dialkylalkinsäuren, 2,3-Dialkylalkinsäuren, 2,4-Dialkylalkinsäuren, 3,4-Dialkylalkinsäuren, 2-Monoalkylalkansäuren, 3-Monoalkylalkansäuren, 4-Monoalkylalkansäuren, 2,2-Dialkylhexansäuren, bevorzugt 2,2-Dialkylnonansäure, 2,2-Dimethyl-decansäure, 2,2-Diethyldecansäure, 2,2-Dipropyldecansäure, 2,2-Dibutyl-decansäure, 2,2-Dimethylnonansäure, 2,2-Diethylnonansäure, 2,2-Dipropylnonansäure, 2,2-Dibutylnonansäure, 2,2-Dimethyloctansäure, 2,2-Diethyl-octansäure, 2,2-Dipropyloctansäure, 2,2-Dibutyloctansäure, 2,2-Dimethylheptansäure, 2,2-Diethylheptansäure, 2,2-Dipropylheptansäure, 2,2-Dibutylheptansäure, 2,2-Dimethylhexansäure, 2,2-Diethylhexansäure, 2,2-Dipropylhexansäure, 2,2-Dibutylhexansäure, 2-Butyloctansäure, 2-Hexyl-decansäure, 2-Propylpentansäure, 1-Methyl-1-cyclohexancarbonsäure, 2,2-Dimethylbuttersäure, 2,2-Dimethylvaleriansäure, 3,5,5-Trimethylhexansäure,

2-Ethylhexansäure, Decansäure, Octansäure, Hexansäure und Önanthensäure, bestehenden Gruppe ausgewähltes Ion ist.

13. Dentalmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieses, bezogen auf die Gesamtmischung, 0,001 bis 1 mmol/g, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,5 mmol/g, ganz besonders bevorzugt 0,001 bis 0,1 mmol/g und höchst bevorzugt 0,005 bis 0,05 mmol/g wenigstens eines Katalysators b) enthält.
14. Dentalmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das eingesetzte Katalysatorsalz in der Polyethermatrix eine hinreichend große Löslichkeit aufweist, um in einer auf die Gesamtmischung bezogenen Menge von 0,001 bis 1 mmol/g eingesetzt eine Aushärtung des Dentalmaterials bestimmt durch Rückstellung nach Verformung gemäß ISO 4823 (Ausgabe 1992) in weniger gleich 30 Minuten, bevorzugt weniger gleich 15 Minuten für eine Dubliermasse und in weniger gleich 15 Minuten, besonders bevorzugt weniger gleich 10 min, ganz besonders bevorzugt weniger gleich 7 min und höchst bevorzugt weniger gleich 6 min für eine dentale Abformmasse zu erzielen.
15. Dentalmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieses als Katalysator b) wenigstens ein Salz von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en und/oder 1,1,3,3-Tetramethyl-guanidin mit 2-Ethylhexansäure enthält.
16. Dentalmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieses neben einer oder mehreren Salzen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 keinen weiteren Katalysator, insbesondere keine metallorganischen Verbindungen, keine Schwermetallcarboxylatsalze, tertiären Amine und freien Säuren, enthält.

17. Dentalmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der wenigstens eine alkoxysilylfunktionelle Polyether a) als dritte Struktureinheit jeweils an den terminalen Alkoxysilylgruppen angeordnete Alkylenspacer, welche besonders bevorzugt C₁-C₆-Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt C₁-C₃-Alkylgruppen und höchst besonders bevorzugt Ethylengruppen (C₂) und/oder Methylengruppen (C₁) sind, und als vierte Struktureinheit 0 bis 8 mmol/g, besonders bevorzugt 0 bis 4 mmol/g, ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 2 mmol/g und höchst bevorzugt 0,1 bis 0,4 mmol/g Urethangruppen und/oder 0 bis 8 mmol/g, besonders bevorzugt 0 bis 2 mmol/g, ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 2 mmol/g und höchst bevorzugt 0,1 bis 0,4 mmol/g Harnstoffgruppen aufweist, wobei solche Alkoxysilylpolyether höchst besonders bevorzugt sind, die innerhalb der Polymerkette keine Urethan- und/oder Harnstoffgruppen enthalten und die an jedem Kettenende höchstens eine bzw. nicht mehr als eine Urethan und/oder Harnstoffgruppe und höchstens eine bzw. nicht mehr als eine Methylenspacergruppe tragen, wobei die einzelnen Struktureinheiten des wenigstens einen Polyethers a) vorzugsweise gemäß



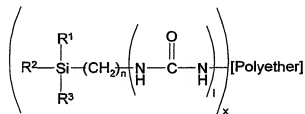
worin R¹, R² und R³ unabhängig voneinander Alkoxy-, Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkylarylgruppen oder Wasserstoff, bevorzugt Butoxy-, Propoxy-, Ethoxy-, Methoxy-, Hexyl-, Pentyl-, Butyl-, Propyl-, Ethyl- oder Methylgruppen, besonders bevorzugt Ethoxy-, Methoxy-, Ethyl- oder Methylgruppen, sind mit der Maßgabe, dass mindestens einer der

- 73 -

vorgenannten Reste, vorzugsweise zwei oder alle drei Reste, Alkoxygruppen sind, sowie

x=1 bis 6, bevorzugt x=2 bis 4 und ganz besonders bevorzugt x=2,
n=1 bis 6, bevorzugt n=1 bis 3 und ganz besonders bevorzugt n=1
sowie m=0 oder 1, besonders bevorzugt m=1, ist/sind

und/oder



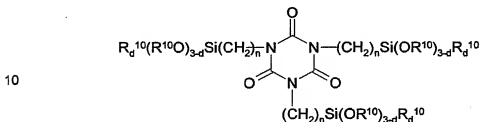
worin R¹, R² und R³ unabhängig voneinander Alkoxy-, Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkylarylgruppen oder Wasserstoff, bevorzugt Butoxy-, Propoxy-, Ethoxy-, Methoxy-, Hexyl-, Pentyl-, Butyl-, Propyl-, Ethyl- oder Methylgruppen, besonders bevorzugt Ethoxy-, Methoxy-, Ethyl- oder Methylgruppen, sind mit der Maßgabe, dass mindestens einer der
vorgenannten Reste, vorzugsweise zwei oder alle drei Reste, Alkoxygruppen sind, sowie

x=1 bis 6, bevorzugt x=2 bis 4 und ganz besonders bevorzugt x=2,
n=1 bis 6, bevorzugt n=1 bis 3 und ganz besonders bevorzugt n=1
sowie l=0 oder 1, besonders bevorzugt l=1 ist/sind,

angeordnet sind.

18. Dentalmaterial nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass n gleich 1 ist.

19. Dentalmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieses wenigstens einen Wasserefänger g), vorzugsweise einen aus der aus Alkoxysilanen, Titanaten, Zirkonaten, Zeolithen, Aluminiumsulfat, wasserfreiem Calciumsulfat, Blaugel, Oxazolidinen, Alkoxysilanen bestehenden Gruppe und besonders bevorzugt einen aus der aus Vinyltrimethoxysilan, N-Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbammat und



- 15 worin $n = 1$ bis 6, bevorzugt $n = 1$ oder 3, besonders bevorzugt $n = 1$,
 $d = 0$ oder 1, und
 R^{10} = ein linearer oder verzweigter C_1 - C_{30} -Alkylrest, in dem die Wasserstoffatome teilweise durch Halogenatome, OH -, NH_2 -, NO_2 - oder auch weitere C_1 - C_6 -Alkylreste substituiert sein können, ist

- bestehenden Gruppe ausgewählten Wasserefänger, enthält.
- 20

20. Dentalmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieses wenigstens einen Pastenbildner h), vorzugsweise einen aus der aus Polyethern, Polyvinylpyrrolidonen, Polyurethanen, Polyestern, Wachsen, Vaseline, Paraffinölen, Siliconölen, mehrwertigen Alkoholen, Propylenglycolen, Polypropylenglycolen, Ethylenglycolen, Polyethylenglycolen, Copolymerisaten aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Cellulose, Polysacchariden, Glycerin und Poly(meth)acrylsäuren bestehenden Gruppe ausgewählten Pastenbildner enthält.
- 25

- 75 -

21. Mischung erhältlich durch Vermischen der Komponenten A und B des Zweikomponenten-Dentalmaterials nach einem der Ansprüche 2 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Basiskomponente A mit der Katalysatorkomponente B in einem Verhältnis von 1:1 bis 20:1, besonders bevorzugt von 1:1 bis 10:1 und ganz besonders bevorzugt von 1:1, 2:1, 4:1 oder 5:1 vermischt wird.

22. Verwendung eines Dentalmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 21 in der Dentalmedizin und/oder Dentaltechnik.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/EP2005/001470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K6/093 A61K6/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 226 808 A (HERAEUS KULZER GMBH & CO.KG) 31 July 2002 (2002-07-31) cited in the application examples claims	1-22
A	EP 1 081 191 A (HERAEUS KULZER GMBH & CO.KG) 7 March 2001 (2001-03-07) paragraph '0012! examples claims	1-22
P,A	EP 1 402 873 A (HERAEUS KULZER GMBH & CO.KG) 31 March 2004 (2004-03-31) paragraph '0047! - paragraph '0051! table 1 claims	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *B* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2005

Date of mailing of the international search report

21/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thornton, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No
PCT/EP2005/001470

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1226808	A	31-07-2002	DE 10104079 A1 EP 1226808 A2 JP 2002226317 A US 2002156149 A1 US 2003083399 A1	08-08-2002 31-07-2002 14-08-2002 24-10-2002 01-05-2003
EP 1081191	A	07-03-2001	DE 19942467 A1 AT 236222 T DE 50001595 D1 EP 1081191 A2 JP 2001106915 A US 6503994 B1	26-04-2001 15-04-2003 08-05-2003 07-03-2001 17-04-2001 07-01-2003
EP 1402873	A	31-03-2004	DE 10244693 A1 EP 1402873 A1 JP 2004115798 A US 2004146713 A1	01-04-2004 31-03-2004 15-04-2004 29-07-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte ales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001470

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K6/093 A61K6/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 7 A61K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoß gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 226 808 A (HERAEUS KULZER GMBH & CO.KG) 31. Juli 2002 (2002-07-31) in der Anmeldung erwähnt Beispiele Ansprüche	1-22
A	EP 1 081 191 A (HERAEUS KULZER GMBH & CO.KG) 7. März 2001 (2001-03-07) Absatz '0012! Beispiele Ansprüche	1-22
P, A	EP 1 402 873 A (HERAEUS KULZER GMBH & CO.KG) 31. März 2004 (2004-03-31) Absatz '0047! - Absatz '0051! Tabelle 1 Ansprüche	1-22

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
13. Juli 2005	21/07/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Thornton, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. . es Aktenzeichen
PCT/EP2005/001470

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1226808 A	31-07-2002	DE 10104079 A1	08-08-2002
		EP 1226808 A2	31-07-2002
		JP 2002226317 A	14-08-2002
		US 2002156149 A1	24-10-2002
		US 2003083399 A1	01-05-2003
EP 1081191 A	07-03-2001	DE 19942467 A1	26-04-2001
		AT 236222 T	15-04-2003
		DE 50001595 D1	08-05-2003
		EP 1081191 A2	07-03-2001
		US 2001106915 A	17-04-2001
EP 1402873 A	31-03-2004	US 6503994 B1	07-01-2003
		DE 10244693 A1	01-04-2004
		EP 1402873 A1	31-03-2004
		JP 2004115798 A	15-04-2004
		US 2004146713 A1	29-07-2004